

CYCLOPROPYL-ALLYLUMLAGERUNGEN BEI BICYCLO [5.1.0.] OCTAN-DERIVATEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der Abteilung
für Chemie der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
ULRICH RICHARZ
aus Langenberg (Rhld.)

Bochum 1976

**CYCLOPROPYL-ALLYLUMLAGERUNGEN BEI
BICYCLO [5.1.0.] OCTAN-DERIVATEN**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der Abteilung
für Chemie der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
ULRICH RICHARZ
aus Langenberg (Rhld.)

Bochum 1976



Berichterstatter : Prof. Dr. W. Kirmse

Mitberichterstatter : Doz. Dr. H. Hemetsberger

Tag der mündlichen Prüfung : 17. 12. 1976

Die vorliegende Arbeit wurde von August 1974 bis Oktober 1976 am Lehrstuhl für Organische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum unter Leitung von Prof. Dr. W. Kirmse angefertigt.

Ich danke meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Kirmse, für die wissenschaftliche Anleitung und Betreuung bei der Durchführung dieser Arbeit.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546609_0031

Meinen Eltern in
Dankbarkeit
gewidmet

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

Allgemeiner Teil:

1.	Einleitung	1
1.1.	Ringöffnung von Cyclopropylkationen	1
1.2.	Alkalische Desaminierung	4
1.3.	Silber(I)-unterstützte Solvolyse von Halogen-cyclopropanen	10
2.	Aufgaben	16

Reaktionen, Ergebnisse und Diskussionen:

3.	Exo-Bicyclo[5.1.0.]octa-2,4-dien-8-diazonium-Ionen	18
3.1.	Synthesen	18
3.2.	Desaminierung mit schwacher Base (NaHCO_3)	18
3.3.	Desaminierung mit starker Base (NaOMe)	21
3.4.	Diskussion	22
4.	Exo-Bicyclo[5.1.0.]oct-2-en-8-diazonium-Ionen	39
4.1.	Synthesen	39
4.2.	Desaminierung mit schwacher Base (NaHCO_3)	39
4.3.	Desaminierung mit starker Base (NaOMe)	40
4.4.	Diskussion	41
5.	Syn- und anti-Bicyclo[3.2.1.]octa-2,6-dien-8-diazonium-Ionen	45
5.1.	Synthesen	45
5.2.	Photolytische Desaminierung	46
5.3.	Diskussion	47
6.	Exo- und endo-8-Brom-bicyclo[5.1.0.]octa-2,4-dien	49

6.1. Synthesen	49
6.2. Solvolysen	49
6.3. Diskussion	53
7. 8,8-Dihalo-bicyclo[5.1.0.]octa-2,4-dien	55
7.1. Synthesen	55
7.2. Ergebnisse und Diskussion der Solvolysen	55
8. Vergleichssubstanzen	57
8.1. Exo- und endo-5-Methoxy-bicyclo[4.2.0.]- octa-2,7-dien	57
8.2. Exo- und endo-6-(7-)Methoxy-tricyclo [3.3.0.0. ^{2,8}]oct-3-en	58
8.3. Versuche zur Darstellung von all cis-5- Methoxy-cycloocta-1,3,6-trien	60
9. Zusammenfassung	64

Experimenteller Teil:

10. Geräte und Betriebsbedingungen	66
11. Darstellung von exo-N-Nitroso-N-(bicyclo [5.1.0.]octa-2,4-dien-8-yl)-harnstoff	69
12. Desaminierungen von exo-N-Nitroso-N-(bi- cyclo[5.1.0.]octa-2,4-dien-8-yl)-harnstoff	75
13. Darstellung von exo-N-Nitroso-N-(bicyclo [5.1.0.]oct-2-en-8-yl)-harnstoff	106
14. Desaminierungen von exo-N-Nitroso-N-(bi- cyclo[5.1.0.]oct-2-en-8-yl)-harnstoff	118
15. Darstellung von Bicyclo[3.2.1.]octa-2,6- dien-8-on-tosylhydrazon	125
16. Photolytische Desaminierung des Bicyclo [3.2.1.]octa-2,6-dien-8-on-tosylhydrazons	146
17. Darstellung von 8,8-Dibrom-bicyclo[5.1.0.] octa-2,4-dien	148
18. Solvolysen des 8,8-Dibrom-bicyclo[5.1.0.] octa-2,4-diens	151

	Seite
19. Darstellung von exo- und endo-8-Brom bicyclo[5.1.0.]octa-2,4-dien	157
20. Solvolysen der 8-Brom-bicyclo[5.1.0.] octa-2,4-diene	163
21. Darstellung von 8,8-Dichlor-bicyclo [5.1.0.]octa-2,4-dien	170
22. Solvolyse des 8,8-Dichlor-bicyclo [5.1.0.]octa-2,4-diens	171
23. Darstellung der Vergleichssubstanzen	173
23.1. All cis-7-Methoxy-cycloocta-1,3,5-trien und exo- und endo-7-Methoxy-bicyclo [4.2.0.]octa-2,4-dien	173
23.2. Exo- und endo-7-Methoxy-bicyclo[4.2.0.] octan	175
23.3. Methoxy-cyclooctan	176
23.4. Exo- und endo-4-Methoxy-bicyclo[3.3.0.] octa-2,6-(2,7)dien	177
23.5. Endo-2-Methoxy-bicyclo[3.3.0.]octan	185
23.6. Exo-2-Methoxy-bicyclo[3.3.0.]octan	188
23.7. Exo- und endo-5-Methoxy-bicyclo[4.2.0.] octa-2,7-dien	191
23.8. Exo- und endo-2-Methoxy-bicyclo[4.2.0.] octan	198
23.9. Cis-Bicyclo[5.1.0.]octan	199
23.10. Syn-8-Methoxy-bicyclo[3.2.1.]octan	200
23.11. Anti-8-Methoxy-bicyclo[3.2.1.]octan	205
23.12. Methoxymethyl-cycloheptan	205
23.13. Syn-7-Methoxy-bicyclo[4.1.1.]octan	206
23.14. Exo- und endo-6-(7)-Methoxy-tricyclo [3.3.0.0. ^{2,8}]oct-3-en	210
23.15. Versuche zur Darstellung von all cis-5- Methoxy-cycloocta-1,3,6-trien	219

	Seite
23.15.1. 7,8-Dichlor-4-methoxy-bicyclo [4.2.0.]oct-2-en	219
23.15.2. Thermolyse des exo-2-Methoxy-bicyclo [4.2.0.]octa-3,7-diens	225
23.16. Weitere Vergleichssubstanzen	233
24. Abbildungen (GC, IR, PMR)	235
25. Literaturverzeichnis	242

A L L G E M E I N E R T E I L

1. Einleitung

1.1. Ringöffnung von Cyclopropylkationen

Als Woodward, Hoffmann^{1a)} und andere^{1b,c)} Mitte der sechziger Jahre das Prinzip von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie entdeckten und in einfache, theoretisch fundierte Regeln faßten, begann ein neues Kapitel der mechanistischen organischen Chemie. Mit ihrer Einteilung in "erlaubte" und "verbotene" Synchronreaktionen gelang es Woodward und Hoffmann, die Fülle der bis dahin ungeklärten Reaktionsmechanismen zu deuten und zu klassifizieren. Die Woodward-Hoffmann-Regeln^{1a)} und verwandte Konzepte^{1b,2)} inspirierten viele Arbeiten der organischen^{1d)} und theoretischen³⁾ Chemie.

Für die elektrocyclische Umwandlung von Cyclopropylkationen sagten sie ^{1a)} eine disrotatorische Ringöffnung voraus (Schema I, $\underline{3} \rightarrow \underline{4} + \underline{5}$), die nach neueren ab initio CI-Berechnungen⁴⁾ für den unsubstituierten Grundkörper um 74,1 kcal/Mol gegenüber der "verbotenen" Konrotation begünstigt ist. Andere Berechnungen dieser Differenz liefern kleinere Werte MINDO/2⁴⁾

: 30,6 kcal/Mol; ab initio SCF, Basissatz 4 - 31 G⁵⁾ :

$\geq 23,3$ kcal/Mol; MINDO/3⁶⁾ : 9,6 kcal/Mol). Das unsubstituierte, planare Cyclopropylkation ($\underline{3}$, A=B=H) bevorzugt keine der beiden möglichen Disrotationen⁷⁾ (Schema I, Dis a + Dis i).

Für diese Reaktionen wurde nur eine geringe Aktivierungsenergie berechnet (1,3 kcal/Mol⁴⁾, 2,6 kcal/Mol⁶⁾, 0⁵⁾).

Das Methinproton ($\geq^{\oplus}\text{CH}$) weicht im energetisch günstigsten Verlauf der Ringöffnung bis zu 31^{0 4)} aus der Ebene der drei Kohlenstoffatome ab.

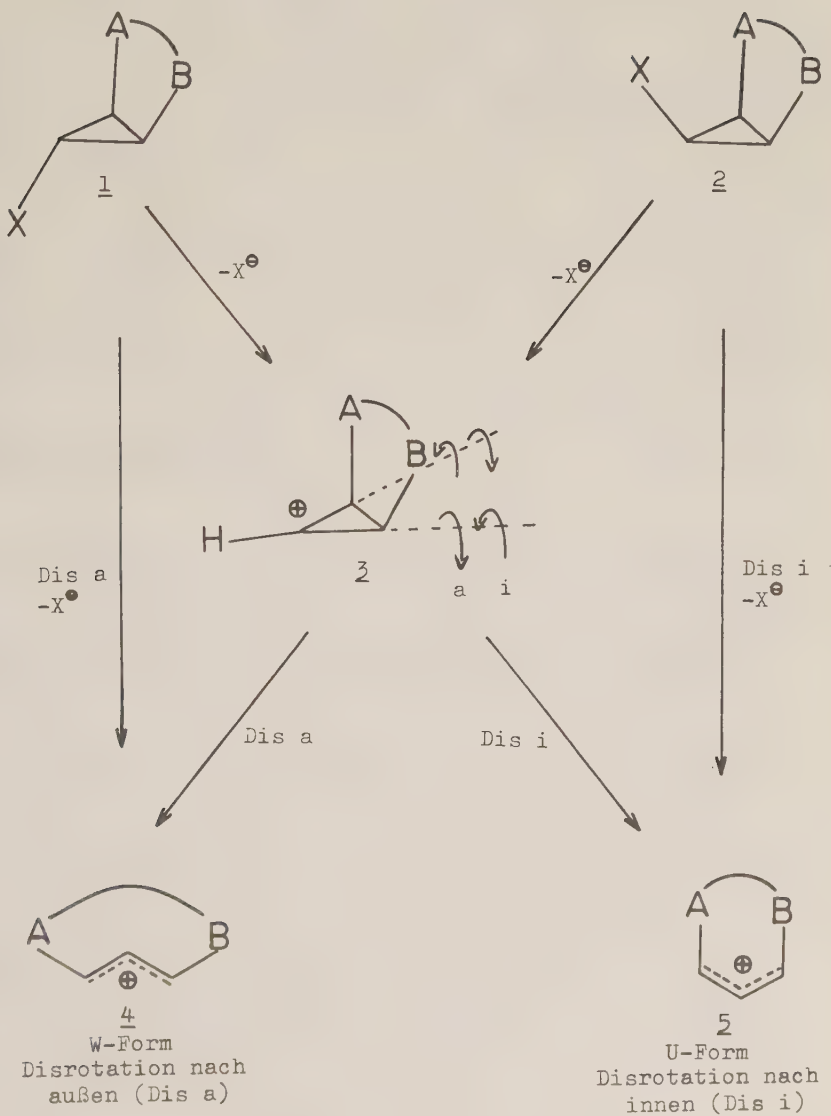
Verlaufen Ionisierung und Ringöffnung synchron, so wird die energiereiche Stufe eines Cyclopropylkations umgangen

((Schema I, $\underline{1} \rightarrow \underline{4}$ und $\underline{2} \rightarrow \underline{5}$) berechnete Energiedifferenz zum Allylkation $39,2^{5)}$ und $47,7 \text{ kcal/Mol}^{4)}$). Die Drehrichtung dieser Synchronreaktion ist festgelegt¹⁾: Substituenten in trans-Stellung zur Abgangsgruppe X rotieren nach außen (Dis a) und Substituenten in cis-Stellung zu X nach innen (Dis i). Für die energetisch bevorzugte Disrotation wurde eine Begünstigung von wenigstens 20 kcal/Mol berechnet⁴⁾ (allerdings nur an einem Punkt der Potentialkurve). Bei allen bisher untersuchten Cyclopropylhalogeniden und -toluolsulfonaten⁸⁾ sprechen kinetische und stereochemische Kriterien eindeutig für einen Synchronprozeß. Cyclopropandiazonium-Ionen zeigen ein kompliziertes Verhalten⁹⁾. Die experimentellen Befunde werden durch EHT⁷⁾ und ab initio SCF-Rechnungen⁴⁾ am "Cyclopropylkation in statu nascendi" bestätigt. Es geht ohne Aktivierungsenergie in das Allylkation über.

Bilden die Gruppen A und B, wie in Schema I angedeutet, einen Ring mit n Gliedern, so ist bei kleinem n ($n = 1-4$) für Derivate der exo-Reihe $\underline{1}$ die elektronisch begünstigte Disrotation nach außen aus Spannungsgründen nicht möglich. Die Bildung von trans, trans-Allylkationen $\underline{4}$ (W-Form) wird erst ab achtegliedrigen Ringen ($n = 5$) beobachtet.^{13, 14, 24-26, 11, 19, 148 e, 153-155)} Für die endo-Verbindungen $\underline{2}$ gelten keine Einschränkungen. Die bei ihnen günstige Disrotation nach innen führt zu den in kleinen und mittleren Ringen ($n = 1-7$) stabileren cis, cis-Allylkationen (U-Form).

Schema I

Ringöffnung von Cyclopropylkationen



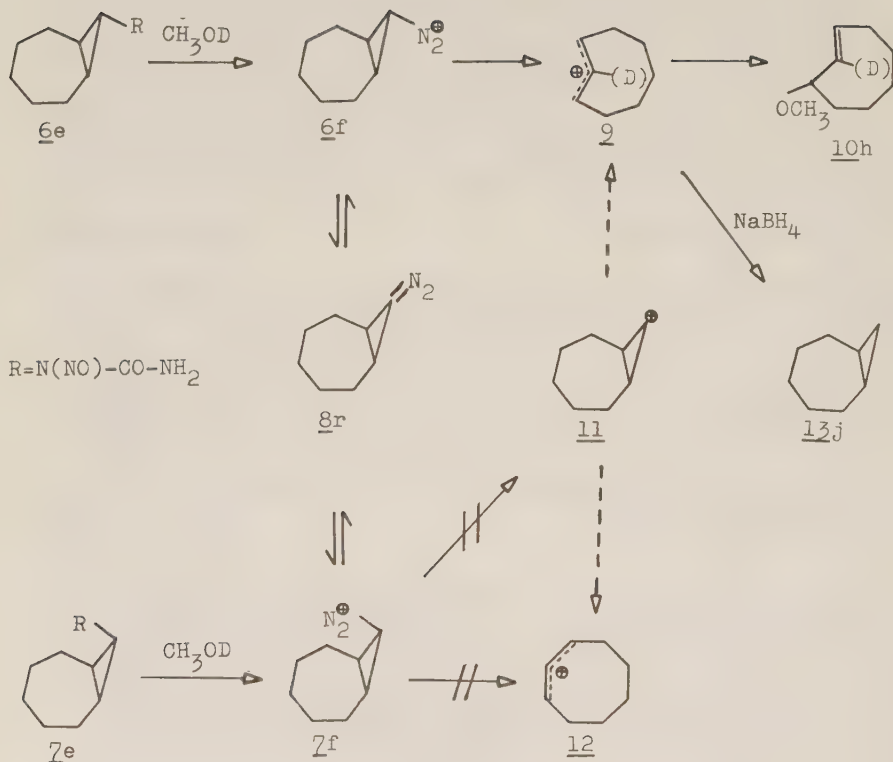
dargestellt werden können⁹⁾, reagieren in Bicyclo[5.1.0.]- und Bicyclo[3.1.0.]alkyl-Systemen^{10,11)} über einen Synchronprozeß zu Allylderivaten der Struktur 4 bzw. 5 (vgl. Schema I). Bicyclo[4.1.0.]alkandiazonium-Ionen⁹⁾ und ihre überbrückten Derivate¹²⁾ reagieren dagegen ganz oder teilweise in einem Zweischnittmechanismus über Cyclopropylkationen 3, die mit hohen Konzentrationen starker Nukleophile abgefangen wurden. Durch Ringöffnung entstehen ausschließlich cis, cis-Allylkationen 5.

Eine Besonderheit von Diazonium-Ionen ist ihre in alkalischem Milieu reversible Deprotonierung zu Diazoverbindungen (siehe Schema II). Dies führt in bicyclischen Cyclopropandiazonium-Ionen (z.B. 6f) zu einer exo-endo-Äquilibrierung und in deuterierten Lösungsmitteln zum Einbau von Deuterium in α -Position der Abgangsgruppe. So kamen Kirmse und Scheidt bei der alkalischen Desaminierung von 6, 7e in Methanol-d₁ zu folgenden Ergebnissen^{10,11)}:

Sowohl aus dem exo-Nitrosoharnstoff 6e als auch aus dem endo Isomeren 7e erhielten sie nur trans-3-Methoxy-cycloocten 10h und konnten damit das cis, cis-Allylkation 12 als Zwischenstufe ausschließen. 12 ist das erwartete Produkt eines Synchronzerfalls von 7f (vgl. Schema III). Deuteriumeinbau in das Produkt 10h zeigte eine Beteiligung der Diazoverbindung 8r am Reaktionsverlauf. Ausgehend von 6e war das Produkt weitgehend deuteriumfrei (45% D), während 7e unter gleichen Bedingungen fast vollständig (93% D) Deuterium einbaute.

Die Ergebnisse stehen im Einklang mit einer Epimerisierung von 7f zu 6f, das durch Synchronzerfall in 9 übergeht. Für das Kation 9 wurde eine "halbgeöffnete" Struktur^{11,13)} mit einem verdrillten π -System postuliert¹⁴⁾. Reduktive Desaminierung von 6e mit dem stärkeren Nukleophil Natriumborhydrid konnte 9 unter Erhalt des Cyclopropanrings zu 13j abfangen.

Schema III



Ein Zweischnittmechanismus von 7f über das Cyclopropylkation 11 sollte zu einem geringeren D-Einbau führen. Da 11 keine der beiden Disrotationen bevorzugt (vgl. Schema I), müßte ohne Beachtung sterischer Verhältnisse 9 und 12 gebildet werden. Berücksichtigt man zusätzlich die größere thermodynamische Stabilität der cis-Cycloocten-Derivate gegenüber den trans-Verbindungen¹³⁾ (die Differenz der Spannungsenergien von cis und trans Cycloocten wurde zu 9,2 kcal/Mol bestimmt¹⁵⁾) und die

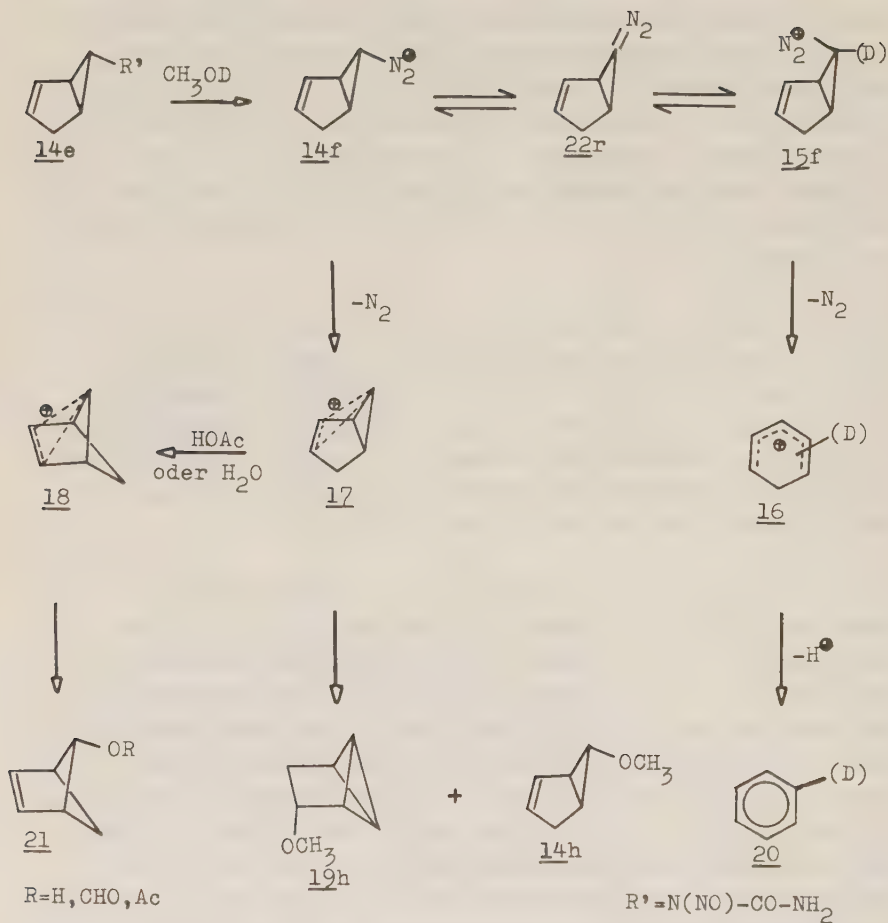
damit verbundene geringere Spannung in 12, so sollte das cis,cis-Allylkation bevorzugtes Produkt einer Ringöffnung sein. Der hohe Energieinhalt des Cyclopropylkations, der nach Berechnungen⁵⁾ (ab initio SCF-MO, 6 - 31 G*) noch um 4,4 kcal/Mol über dem eines rechtwinkligen, nicht resonanzstabilisierten Allylkations (= Vinylmethyl-Kation) liegt, schließt eine Beteiligung von 11 ebenfalls aus (vgl. dazu das abweichende Verhalten von Bicyclo[4.1.0.]heptan-7-diazonium-Ionen⁹⁾).

Bei der Desaminierung der 6, 7e entsprechenden Bicyclo-[3.1.0.]hexyl-Derivate erhielten die Autoren "umgekehrte" Ergebnisse mit Bezug auf die Stereochemie der Abgangsgruppe. Hier zerfiel die endo-Verbindung synchron zum weitgehend deuteriumfreien 3-Methoxy-cyclohexen, während die exo-Verbindung erst über die Diazozwischenstufe und das endo-Diazonium-Ion zum vollständig deuterierten Produkt führte.

Beteiligung einer Doppelbindung an der Eliminierung des Stickstoffs aus Cyclopropandiazonium-Ionen (z.B. 14f) ist dann möglich, wenn ein Synchronzerfall aus Spannungsgründen erschwert ist und die Epimerisierung durch ein nur schwach basisches Medium (z.B. Natriumformiat in Methanol) verhindert wird. Kirmse und Scheidt¹⁶⁾ erhielten deshalb aus dem exo-Nitrosoharnstoff 14e in schwach basischem Methanol neben Benzol auch Produkte, die sich vom verbrückten Kation 17 ableiten. In stärker ionisierenden Lösungsmitteln mit geringerer Nukleophilie (z.B. H₂O/THF oder HOAc) lagerte sich 17 zum stabileren Bishomocyclopropenyl-Kation 18¹⁷⁾ um.

Schon bei Verwendung von Natriumcarbonat in Methanol als Base war Benzol einziges Produkt.

Schema IV

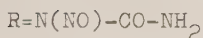
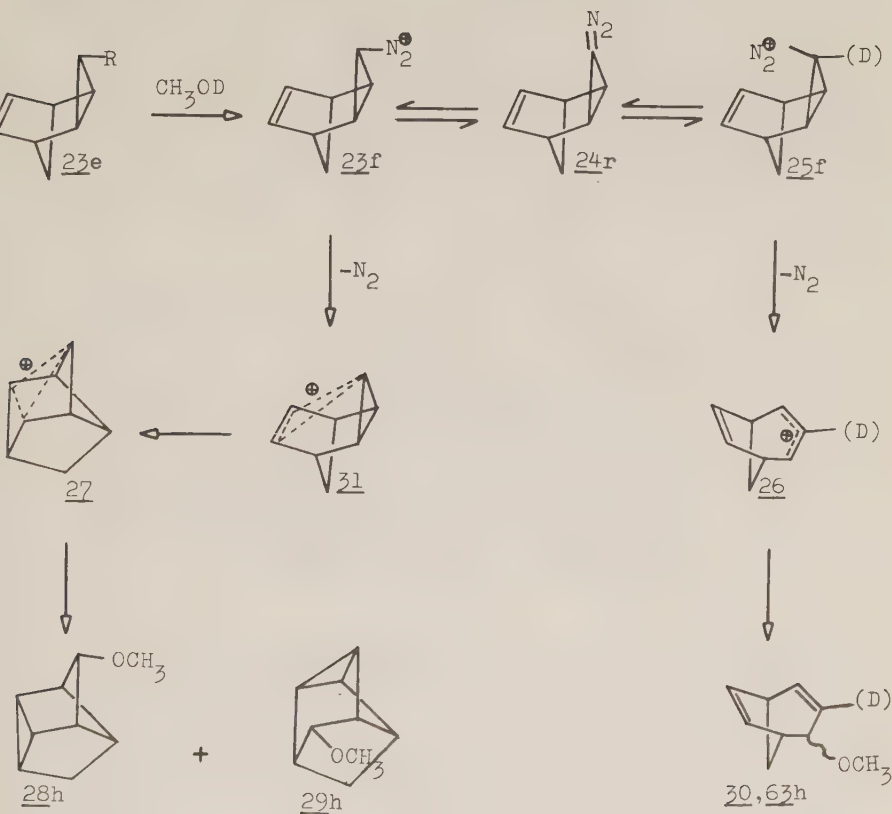


Deuterium-Einbau zeigte, daß Benzol auf dem Weg über 22r durch Synchronzerfall des endo-Diazonium-Ions 15f und anschließende Deprotonierung des Allylkations 16 hervorgeht.

Die Beteiligung einer weiter entfernten Doppelbindung fanden Kirmse und Olbricht¹²⁾ in dem starren, überbrückten Bicyclo-

[4.1.0.]alkenyl-Derivat 23e (zur Solvolyse des entsprechenden Triflats, siehe¹⁸⁾).

Schema V



Das zunächst aus 23f gebildete Kation 31 lagerte in Methanol- d_1 zum stabileren Trishomocyclopropenyl-Kation 27¹⁷⁾ um.

Die daraus hervorgehenden Produkte 28h und 29h enthielten nur sehr wenig Deuterium (40% D), während die durch synchrone Ringöffnung des endo-Diazonium-Ions 25f gebildeten Produkte 30, 63h fast vollständig (87% D) deuteriert waren. Der Anteil der maximalen Doppelbindungsbeteiligung in 23f (ca. 90%) ist wesentlich höher als in 14f (ca. 45%), woraus folgt, daß in 23f das Verhältnis von Deprotonierungsgeschwindigkeit zu Zerfallsgeschwindigkeit kleiner ist als in 14f. Bei schneller Einstellung des Diazo-diazonium-Gleichgewichts (Na_2CO_3) läßt sich für die relativen Zerfallsgeschwindigkeiten der hier zitierten Bicyclo[n.1.0]alkyldiazonium-Ionen folgende Reihe aufstellen:

- | | |
|-------|---|
| n = 3 | endo zerfällt schneller als exo (Synchronprozeß) |
| n = 4 | im Δ_3 -Norcarenderivat <u>23f</u> zerfallen exo und endo mit vergleichbarer Geschwindigkeit (Doppelbindungsbeteiligung und Synchronprozeß) im Norcaran-7-diazonium-Ion ⁹⁾ zerfällt exo schneller als endo (Zweischrittmechanismus) |
| n = 5 | exo zerfällt schneller als endo (Synchronprozeß) |

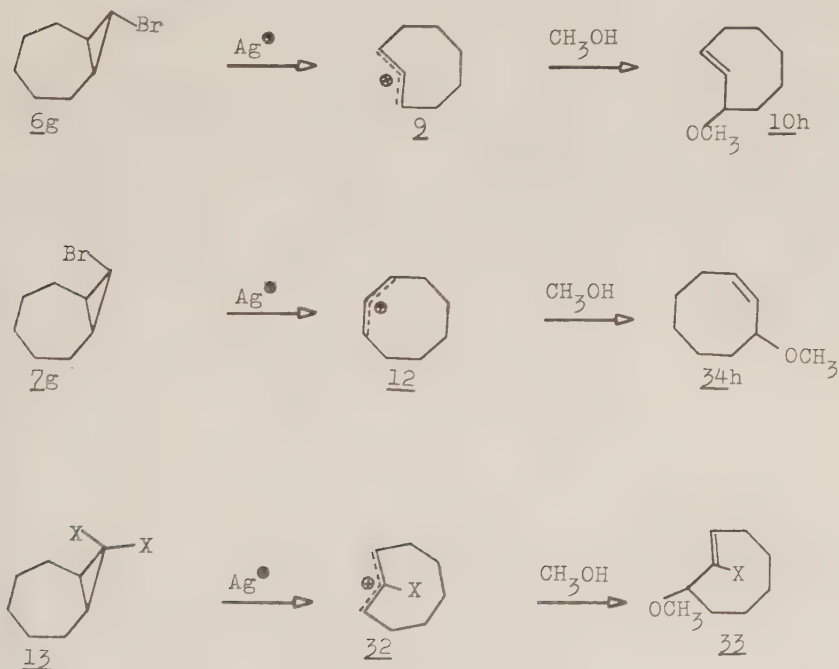
Die Solvolysengeschwindigkeiten entsprechender Tosylate¹⁹⁾ sind diesen Ergebnissen qualitativ vergleichbar. Die Silberionen unterstützte Solvolyse von (n+3)-Dibrom-bicyclo[n.1.0.]alkanen²⁰⁾ zeigt für n = 4 ein Geschwindigkeitsminimum und ebenfalls Umkehrung der exo/endo-Verhältnisse.

1.3. Silber(I) unterstützte Solvolyse von Halogen-cyclopropanen

Die Solvolyse von Halogen-cyclopropanen folgt den Woodward-Hoffmann-Regeln¹⁾ und wird durch Silber(I)-Ionen stark beschleunigt. Milde Solvolysebedingungen (20° - 70°C, neutra-

les Medium) und einfache Zugänglichkeit durch Reduktion von Dihalogen-cyclopropanen (siehe 17. und 19.) machen die Silber(I) unterstützte Solvolyse von Halogen-cyclopropanen zu einer synthetisch wertvollen Methode der Ringerweiterung²¹⁾ (Darstellung gespannter trans-Cycloalkene^{13,21,22)} und Cycloalkine^{13,23)}, Einführung funktioneller Gruppen²¹⁾). Silber-halogenid ist eine sehr gute Abgangsgruppe und bietet deshalb Vergleichsmöglichkeiten zur Desaminierung von Diazonium-Ionen.

Schema VI



	X
i	Cl
g	Br
o	J ²²⁾

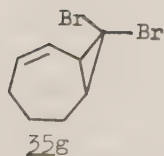
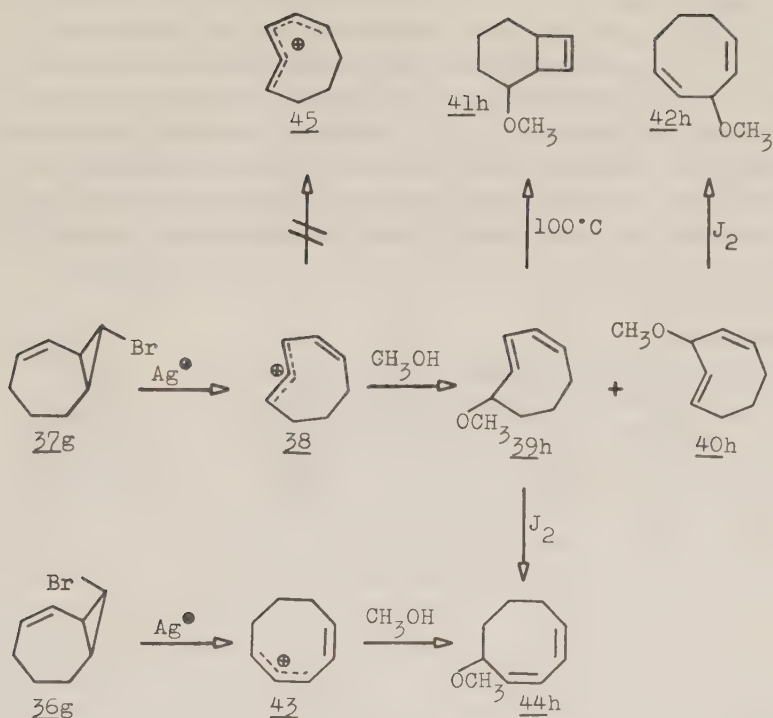
Reese und Shaw^{13, 24)} erhielten z.B. bei Solvolysen von 8-Halogen- und 8,8-Dihalogen-bicyclo[5.1.0.]octan (6, 7, 13g) Ergebnisse, die denen von Kirmse und Scheidt¹¹⁾ entsprechen (vgl. 1.2.).

Die Umsetzungen verliefen bei Raumtemperatur quantitativ, und die Produkte waren frei von dem jeweiligen "verbotenen" Isomeren. 13i (Cl) reagierte langsamer als 13g (Br), in beiden Fällen wurde jedoch nur das exo-ständige Halogen abgelöst (siehe Schema VI).

Analoge Solvolyse von 37g²⁵⁾ gab ein 1:1 Gemisch der cis, trans-Cyclooctadien-Derivate 39h und 40h (Schema VII).

Thermisch lagerte sich 39h in das Cyclobuten 41h um, was für die entsprechenden unsubstituierten Olefine schon früher als "erlaubter" Synchronprozeß erkannt wurde¹⁾. Mit Jod in Tetra-chlorkohlenstoff erfolgte Isomerisierung zu den thermodynamisch stabileren cis,cis-Cyclooctadienen 42h und 44h. Das letztere war einziges Produkt einer Ringöffnung des endo-Bromids 36g.

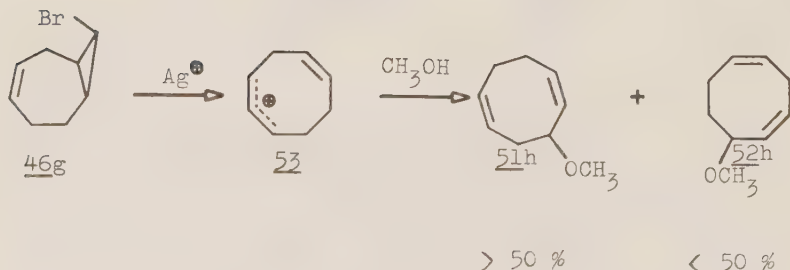
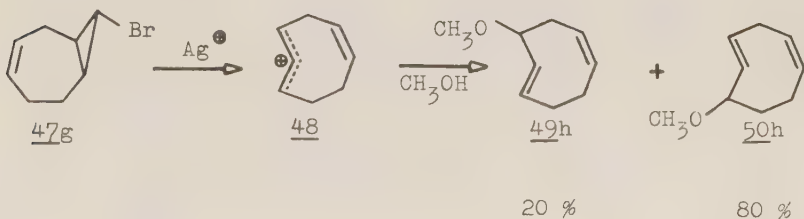
Schema VII



Das Dibromderivat 35g reagierte wie 13g unter Ablösung des exo-Bromids zu einer 39h und 40h analogen 1:1 Mischung. Es erfolgte ebenso wie in 38 kein Angriff des Nukleophils auf die konjugierte Doppelbindung, d.h. eine vollständige Delokalisierung der positiven Ladung zu 45

konnte ausgeschlossen werden. Die zusätzliche Doppelbindung besitzt keinen Einfluß auf die Ladungsverteilung im Allylkation 38 (39:40=1:1). Die trans-Cycloalkene 10h, 39h und 40h sind reine Diastereomere. Ein symmetrisches trans,trans-Allylkation ist deshalb keine Zwischenstufe. Die Stereospezifität der Solvolysen (exo $\rightarrow$ trans, endo $\rightarrow$ cis) macht den in Abschnitt 1.1. (vgl. Schema I) dargestellten Synchronprozeß wahrscheinlich. Reese et al.¹³⁾ vermuten, daß das Nukleophil auf der Seite des austretenden Silberhalogenids angreift. Das würde zu Inversion an C₁ (oder C₇) führen und läßt sich nur mit einem halbgeöffneten, nicht planaren Allylkation vereinbaren.

Schema VIII



Unsymmetrische Ladungsverteilung eines Allylkations erhielten Reese und Baird²⁶⁾ durch Solvolyse von 46, 47g, die ansonsten

die vorhergehenden Ergebnisse bestätigte.

Der Angriff des Nukleophils auf 48 (und 53) unterliegt zusätzlich zur elektronischen auch einer sterischen Kontrolle. Eine alternative Erklärung wäre eine aus Spannungsgründen ungleichmäßige Disrotation der beiden Brückenkopfatom C_1 und C_7 . Im Extremfall der Behinderung führt das zum Stillstand einer Drehung (z.B. C_1) während der andere Cyclopropankohlenstoff (C_7) weiter rotiert. Mit MINDO/3 berechnete Dewar⁶⁾ diesen Verlauf für die "verbotene" konrotatorische Ringöffnung des Cyclopropylkations (Aktivierungsenergie 12,2 kcal/Mol⁶⁾ gegenüber 2,6 kcal/Mol für die "erlaubte" Disrotation).



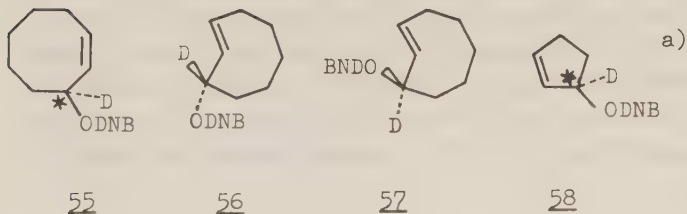
54

cis,trans
S(=Sichel)Form

Wiberg und Nakahira¹⁴⁾ verglichen die auf andere Weise erzeugten Kationen 9, 12 und 54. Sie konnten zeigen, daß cis- und trans-Cyclooct-2-enyl-3,5-dinitrobenzoate (55-57) bei der Solvolyse in gepuffertem, 80%igem wässrigen Aceton unsymmetrische Allylkationen geben, die auf einer Seite durch sterische Hinderung oder "Nachbargruppenbeteiligung" der Doppelbindung abgeschirmt sind.

Bevorzugte Angriffsstelle des Nukleophils ist C_1 , an dem sich die Abgangsgruppe befand (55 und 56 zu 100%, bei 57 zu ca. 90%). Die Substitution erfolgte überwiegend unter Retention (55: 96%, 56: ca. 90%, 57: ca. 60%). Die Beschleunigung der Solvolysengeschwindigkeit gegenüber Cyclooctyl-3,5-dinitrobenzoat ist bei allen drei Verbindungen gering (60 - 100 mal schneller). Der auffallendste Unterschied liegt in der für die diastereomeren trans-Verbindungen 56, 57 niedrigeren Aktivierungsenthalpie, die zu Lasten des Entropietherms geht. Zur Interpretation wurde eine Beteiligung der trans-Doppelbindung an der Ionisierung vorgeschlagen, die aber nicht im Sinne einer "normalen" Allylassistenz zu einem symmetrischen

Kationen führen kann (vgl. 58). Die hohe negative Aktivierungs-
entropie (Verlust an Freiheitsgraden) zeigt einen kon-
formationskontrollierten, sterisch anspruchsvollen Über-
gangszustand.



cis,cis	trans,trans	cis,trans	cis,cis	Form d. Allyl- kationen
29,1	21,1	22,8	20,6	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/Mol)
-9,6	-28,9	-24,4	-10	$\Delta S^\ddagger$ (e.u.)

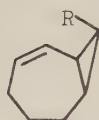
a) in 60%igem wässrigem Aceton

Zum Vergleich sind die Werte des völlig symmetrischen Cyclo-
pentenylkations¹⁴⁾ mit angeführt. Seine Solvolyse verläuft
bei 100°C 10900 mal schneller als die von 55 (Cycloheptenyl-
und Cyclohexenylkationen sind ebenfalls unsymmetrisch¹⁴⁾).

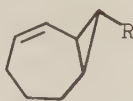
2. Aufgaben

Durch Darstellen und Desaminieren von 59e sollte das Verhal-
ten der Diazonium-Ionen 59f untersucht und in die Reihe der
anderen Bicyclo[n.1.0.]alkandiazonium-Ionen (siehe 1.2.) ein-
geordnet werden. Dabei stand folgende Frage im Vordergrund:
Reagiert 59f wie das entsprechende gesättigte Diazonium-Ion
6f synchron zum trans,trans-Allylkation oder läßt der Einbau
zweier Doppelbindungen in das Bicyclo[5.1.0.]octan-Gerüst

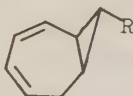
dieses so starr werden, daß es sich wie das vinyloge [3.1.0.]-System 14 verhält (vgl. Schema IV)?



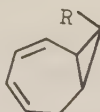
36



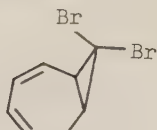
37



59



60



61g

	R
e	-N(NO)-CONH ₂
f	-N ₂ [•]
g	-Br

Man könnte dann eine Doppelbindungs-
beteiligung an der Ionisierung oder
eine Isomerisierung zum endo Diazo-
nium-Ion 60f erwarten, das zur syn-
chronen Ringöffnung zum cis,cis-Al-

lylkation befähigt ist. Produktaufklärung und D-Einbau-Expe-
rimente sollten darüber Auskunft geben.

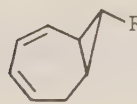
Da der endo-Nitrosoharnstoff 60e erfahrungsgemäß nicht zu-
gänglich ist, sollte die Verwandtschaft der Desaminierung und
der Silber(I) unterstützten Solvolyse von Bicyclo[n.1.0]al-
kan-Derivaten untermauert werden. Dazu war zunächst ein Ver-
gleich von Desaminierung und Solvolyse in der Bicyclo[5.1.0.]
octen-Reihe 36 und 37 erforderlich, um dann die Bromide 59g -
61g zu solvolysieren und aus dem Verhalten des endo Bromids
60g Rückschlüsse auf die Desaminierung des entsprechenden Di-
azonium-Ions 60f zu ziehen.

Reaktionen, Ergebnisse und Diskussion

3. Exo-Bicyclo[5.1.0.]octa-2,4-dien-8-diazonium-Ionen (59f)

3.1. Synthese des exo-N-Nitroso-N-(bicyclo[5.1.0.]octa-2,4-dien-8-yl)harnstoffs (59e)

Ausgehend von der kupferkatalysierten Addition des Carbäthoxycarbens²⁷⁾ an Cycloheptatrien gelang die Synthese des exo-Nitrosoharnstoffs 59e nach bekannten Methoden über die Stufen a²⁸⁾, b²⁸⁾ und d²⁹⁾.

	%	<u>59</u>	R
	60	a	CO ₂ Et
	71	b	CO ₂ H
	70	d	NH-CONH ₂
<u>59</u>	77	e	N(NO)-CONH ₂
	-	f	N ₂ ⁺

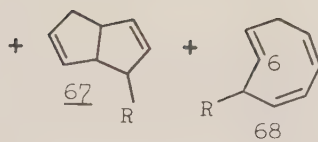
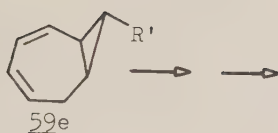
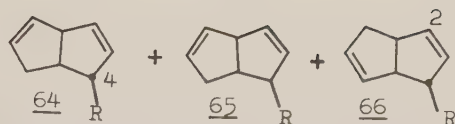
Die besten Ausbeuten sind in der Tabelle angegeben (vgl. 11.). Die Trennung der exo-endo-isomeren Äthylester 59a und 60a erfolgte teilweise während der Verseifung. Der endo-Ester 60a wurde langsamer hydrolysiert. Durch sorgfältiges Umkristallisieren der Säure konnte reine exo-Säure 59b gewonnen werden. Die endo-Säure 60b ging auf dieser Synthesestufe "verloren" und konnte nicht isoliert werden. Der Curtius-Abbau verlief unproblematisch, während die anschließende Nitrosierung mit N₂O₄¹⁰⁾ stark wechselnde Ausbeuten und unterschiedlich reines Produkt gab.

3.2. Desaminierung von 59e mit schwacher Base

Die Desaminierung von 59e in Methanol gab sowohl mit Natriumformiat als auch mit Natriumhydrogencarbonat und Natriumcar-

bonat folgende Hauptprodukte:

Schema IX

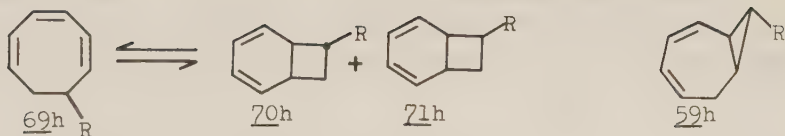


$R' = N(NO)-CO-NH_2$

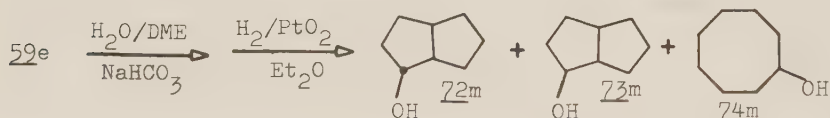
	R
h	OCH_3
n	OCH_2CF_3

Außerdem konnten die nicht trennbaren Nebenprodukte 69h - 71h und 59h identifiziert werden.

Die Produktaufklärung mittels Spektren, GC, Hydrieren und Umlagerungen wird im experimentellen Teil dieser Arbeit beschrieben (siehe 12.).

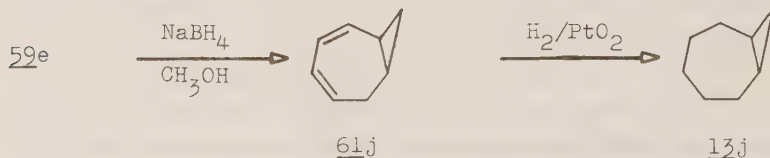


Bei der Desaminierung von 59e in wässrigem Dimethoxyäthan konnten die Produkte 72m - 74m erst nach Hydrieren identifiziert werden (siehe 12.3.).



Als Vorstufen waren die ungesättigten Alkohole 64m - 68m anzunehmen.

In dem schwächer nukleophilen 2,2,2-Trifluoräthanol³⁰⁾ als Lösungsmittel traten keine Nebenprodukte mehr auf. Das Verhältnis der Hauptprodukte (Schema IX) verschob sich stark zu Gunsten des bicyclischen Isomeren 64n - 67n, von denen im GC nur die exo-Verbindungen zu sehen waren (siehe 12.4.).

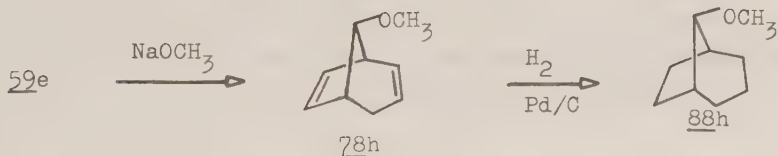


Die reduktive Desaminierung mit Natriumborhydrid in Methanol (vgl. Schema III) lieferte neben den Methyläthern 64h - 71h nur 61j, das zu 13j hydriert wurde (siehe 12.5.).

D-Einbau-Experimente wurden mit Natriumcarbonat in d_1 -Methanol durchgeführt (siehe 12.2.). Nach PGC wurde durch Massenspektroskopie in den Hauptprodukten 64h - 67h und 68h ein Deuteriumgehalt von 88% bzw. 80% festgestellt (bezogen auf 1 g-Atom D/Mol). Die Methyläther 64h - 67h konnten nur gemeinsam isoliert werden. Sie bestanden zum überwiegenden Teil aus den exo-Isomeren 64h und 66h im Verhältnis 2:3. Durch PMR- und CMR-Spektroskopie wurde die Position des Deuteriums bestimmt: 64h Position 4, 66h Position 2, 68h Position 6 (zur Methode vgl. Lit. 31).

3.3. Desaminierung von 59e mit starker Base

In Abschnitt 3.2. und 3.3. wurde die gleiche Base verwandt, nämlich das Methylat. Bei der Desaminierung von 59e mit ca. 0.5 m Natriummethylatlösung liegt jedoch eine höhere Konzentration an Methylationen vor. Sie verschiebt das in Schema II erwähnte Diazo-diazonium-Gleichgewicht auf die Seite der Diazoverbindung.



Aus 59e bildet sich unter diesen Bedingungen in 41%iger Ausbeute nur der Methyläther 78h, der zu 88h hydriert wurde. Einige kleinere Nebenprodukte konnten nicht aufgeklärt werden (siehe 12.6.).

3.4. Diskussion

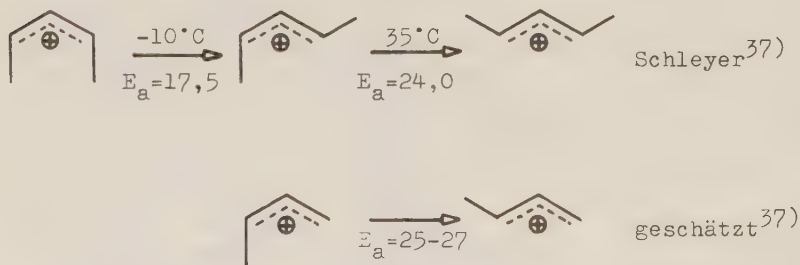
Schwache Base:

Der schon bei der Desaminierung mit Na_2CO_3 nahezu vollständige D-Einbau zeigte, daß der Ringöffnung das Diazo-diazonium-Gleichgewicht vorgelagert war. Unter den schwach alkalischen Bedingungen lag dieses Gleichgewicht überwiegend auf Seite der Diazonium-Ionen, da man in stark basischem Milieu, in dem eine Beteiligung des aus der Diazoverbindung resultierenden Carbens (siehe Schema II) gefunden wurde, völlig andere Produkte isolierte (siehe 3.3.).

Ein Synchronzerfall des endo-Diazonium-Ions 60f zum Kation 105 spielt eine untergeordnete Rolle, wie der Produktvergleich mit der Solvolyse des endo-Bromids 60g (siehe 6.2.) zeigt. Aus 105 entstanden nur all-cis-Cycloocta-1,3,5-trien-Derivate, die in dieser Desaminierung nur Nebenprodukte(ca.7%) waren.

D-Einbau Experimente (und auch die Solvolyse des Dibromids 61g) lassen sich nur mit dem cis,trans-Allylkation 108j als gemeinsamer Zwischenstufe erklären (siehe Schema X). Dieses Kation kann im Sinne der Dewar'schen Konrotation⁶⁾ (vgl. 1.3., Schema VIII) direkt aus dem Diazonium-Ion 58f entstehen, oder durch Rotation um die Allylbindung 1 aus dem durch Synchronzerfall entstandenen "halbgeöffneten" trans,trans-Allylkation 103j (siehe Schema X).

Die Stereomutation von einfachen, acyclischen Allylkationen wurde in "Supersäuren" beobachtet^{32 - 34}). Für das unsubstituierte Allylkation wurde aus experimentellen Daten (Substituenteneffekte) eine Rotationsbarriere von 38 - 43 kcal/Mol abgeschätzt (Schleyer³³). Berechnungen gaben je nach Methode vergleichbare Werte (ab initio 6 - 31 G^{*}: 35 kcal/Mol⁵), ab initio zitiert in 35): 42 kcal/Mol, semiempirische Methoden (NDDO) 29 - 38 kcal/Mol³⁵). Im Gegensatz zu 2-Substituenten, die nicht die Rotationsbarriere wohl aber den Mechanismus der Stereomutation beeinflussen³⁶), erniedrigen z.B. Methylgruppen in 1- und 3- Position des Allylkations die Rotationsbarriere beträchtlich.



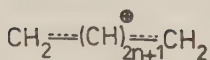
E_a in kcal/Mol

In Folge ungünstiger 1,3-Wechselwirkung, die im Übergangszustand aufgehoben ist, besitzt die U-Form einen energiereicheren Grundzustand als die S-Form³⁸). Dies erklärt einen Teil der unterschiedlichen Aktivierungsenergien. Weitere Methylsubstitution an Position 1 und 3 hatte nur noch geringe Auswirkung (Tetramethylallylkation: $E_a = 15,7$ kcal/Mol³⁹).

Der Einfluß einer konjugierten Doppelbindung (Pentadienylkation) führte ebenfalls zu einer niedrigeren Rotationsbarriere. Genaue Messungen wurden durch nachfolgenden irreversiblen Ringschluß zum Cyclopentenylkation verhindert³⁹).

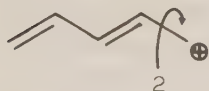


112
(n=2)



112
n=1-4

Da das Pentadienylkation ein unsymmetrisch substituiertes Allylkation ist, sollten für die Rotation um die 1,2- und 2,3-Bindung verschieden hohe Barrieren auftreten. Bisher liegen lediglich semiempirische Rechnungen zu diesem Gebiet vor. Baird³⁵⁾ fand in voll konjugierten acyclischen Allylkationen der allgemeinen Formel 112 ein Alternieren der Rotationsbarrieren. Für das Pentadienylkation 112 (n = 2) erhielt er Grenzwerte der Rotationsbarrieren (je nach Berechnungsmethode) von 51 - 42 kcal/Mol für Rotation 2 und 24 - 15 kcal/Mol für Rotation 1 (Bezifferung wie in 103j, Schema X). Er erklärte



dieses Verhalten durch eine unterschiedliche Ladungsdelokalisation im Übergangszustand: für Rotation 2 ist die positive Ladung auf einem Kohlenstoffatom konzentriert, während bei Rotation 1 die Ladung auf drei C-Atome verteilt wird (siehe Skizze). Die Höhe der Rotationsbarriere im halbgeöffneten Allylkation 103 ist nicht abzuschätzen. Bevorzugung der Rotation 1 kann zwei Gründe haben, die beide in die gleiche Richtung wirken:

1.) Vergleiche von experimentellen und berechneten Rotationsbarrieren zeigen, daß in planaren Allylkationen eine konjugierte Doppelbindung (z.B. in 112) eine stärkere Stabilisie-

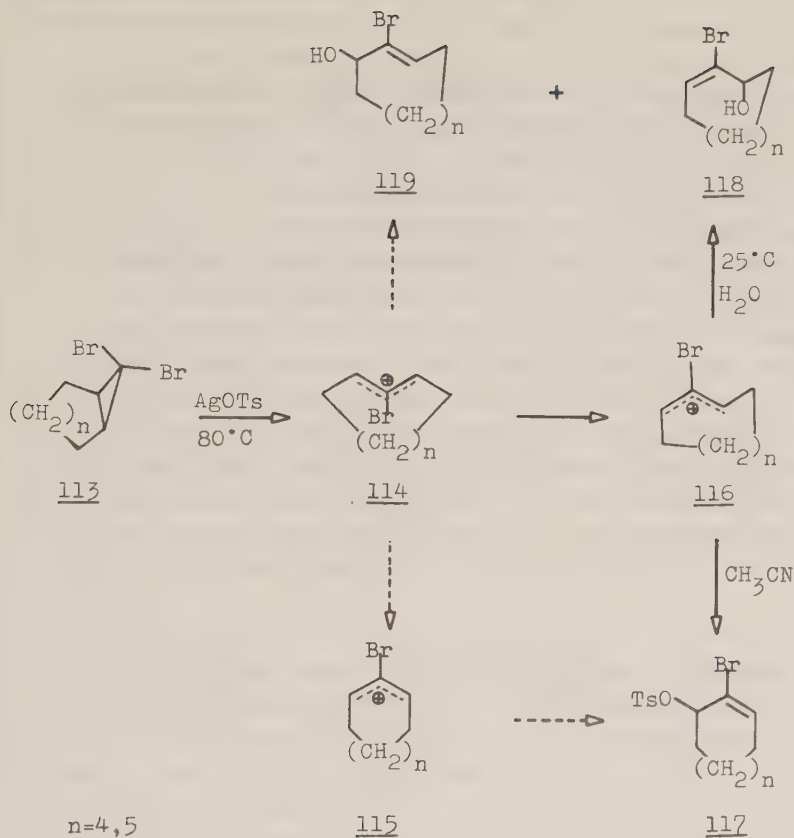
rung des Übergangszustandes bewirkt als eine Alkylgruppe (Mittelwerte 20 bzw. 26 kcal/Mol).

2.) Aus der Solvolyse des Bromids 47g (Schema VIII) folgt, daß cis,trans-Cycloocta-1,4-dien-Derivate stabiler sind als die entsprechenden 1,5-Derivate. Die unterschiedliche Stabilität der Produkte spiegelt sich im Kation 103j (Schema X) wieder: die Doppelbindung 1 besitzt 1,5 (und 1,3 oder 1,7)-Anordnung, die Doppelbindung 2 dagegen 1,4 (und 1,6)-Anordnung.

Kürzlich wurde auch die trans $\rightarrow$ cis Isomerisierung eines cyclischen Allylkations mitgeteilt⁴⁰⁾.

Die Silber(I) unterstützte Solvolyse der beiden bicyclischen Dibromcyclopropane 113 gab in siedendem Acetonitril zunächst das trans,trans Allylkation 114, von dem die Autoren eine freie, unverbrückte Struktur vermuten. 114 isomerisiert schnell zum "cis-Allylkation", von dem sich das einzige Produkt 117 ableitet. Kontrollexperimente stellten sicher, daß weder das endo Bromatom abgelöst wurde ($\Rightarrow$ cis, cis-Allylkation) noch ein eventuelles trans-Cycloalkenyltosylat zu 117 isomerisierte. Über die beiden möglichen "cis-Allylkationen" 115 und 116 machten die Autoren keine Angaben. 117 könnte auch durch den Angriff des schwach nukleophilen und deshalb selektiven Tosylations auf 116 entstehen⁴¹⁾.

Schema XI



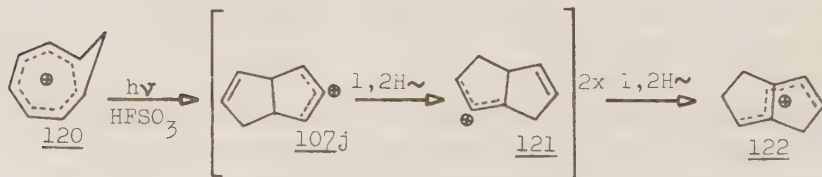
Für **116** als Zwischenstufe spricht die bei 25°C in wässrigem Aceton (stärkeres Nukleophil) unvollständige Isomerisierung, die zu 30% cis-Olefine **118** und zu 70% die beiden diastereomeren trans-Olefine **119** gab.

Eine Doppelbindungsbeteiligung an der Dissoziation der C-N-Bindung im Diazonium-Ion **59f**, die über das Kation **109** zum schon bekannten ^{42, 43)} Bishomocyclopropenylkation **110** führt, muß ausgeschlossen werden (Schema X). Bei diesem Prozeß wür-

de das Deuterium in einer Brückenkopfposition der Bicyclo [3.3.0.]octadiene 64h und 66h erwartet. Das notwendige "bridge flipping" ^{32, 44)} von 110 zu 111, das durch Cyclopropylcarbinyl-Homoallyl-Umlagerung in 107j übergeht (siehe 5.3.), fand bei der Solvolyse des Tosylats 78t ebenfalls nicht statt ^{42, 43)}.

Die gekreuzte [2 + 2] Cycloaddition ¹⁾ des Kations 103j hat formale Analogien in der photochemischen Reaktion von all-cis-Cycloocta-1,5-dienen ⁴⁵⁾. Die thermische Reaktion der cis,trans-Cycloocta-1,5-dien-Derivate, die als Zwischenstufen dieser Photolyse isoliert oder abgefangen wurden, führte jedoch nicht zur Tricyclooctanstruktur 106. Erst Kupfer(I)-Komplexe der cis,trans-Diene gingen photochemisch die gekreuzte [2 + 2]-Cycloaddition ein. Das Deuterium würde über diesen Weg ausschließlich in eine vinyl-Position gelangen und im CMR-Spektrum von 64h und 66h zur Verminderung von 8 auf 6 olefinischen Signale (120 - 150 ppm) führen.

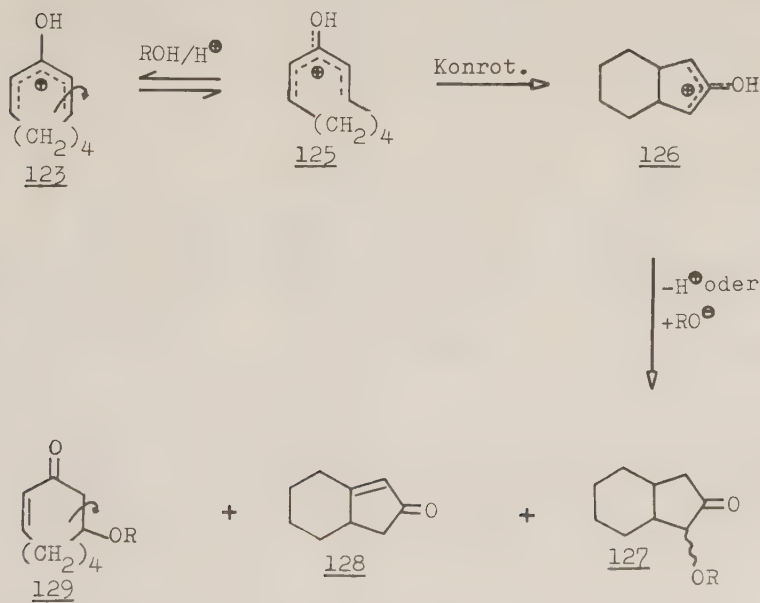
Um den D-Einbau in 64h und 66h zu erklären (siehe 3.2.), bleibt somit nur noch der "erlaubte" konrotatorische Ringschluß eines Pentadienylkations zum Cyclopentenylkation ^{1a, 46)}. In stark sauren Medien, in denen Kationen NMR-spektroskopisch beobachtet werden können ^{32, 34)}, ist die Stereochemie einer Cyclisierung nicht sicher zu bestimmen, da nachfolgende Alkyl- und Hydridverschiebungen immer zum stabilsten Kation führen ⁴⁷⁾. So erhielten Sorensen et al. ⁴⁸⁾ bei photo-



chemischer Cyclisierung des Homotropylium-Ions in Fluorsulfonsäure das Kation 122.

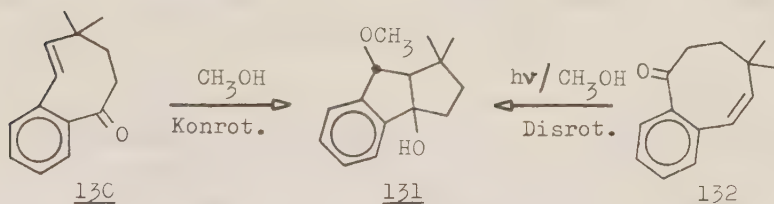
122 entstand durch mehrere Hydridverschiebungen aus den nicht beobachtbaren Kationen 107j und 121. Weitere photochemische Ringschlüsse von Pentadienylkationen sind ebenfalls bekannt⁴⁹⁾. Einen bemerkenswert einfachen thermischen Ringschluß des Hydroxy-Pentadienylkations 123 fanden Noyori und Mitarbeiter⁵⁰⁾.

Schema XII



Cis,cis-Cyclonona-2,8-dienon reagierte bei 25°C in Methanol oder Essigsäure mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefel-

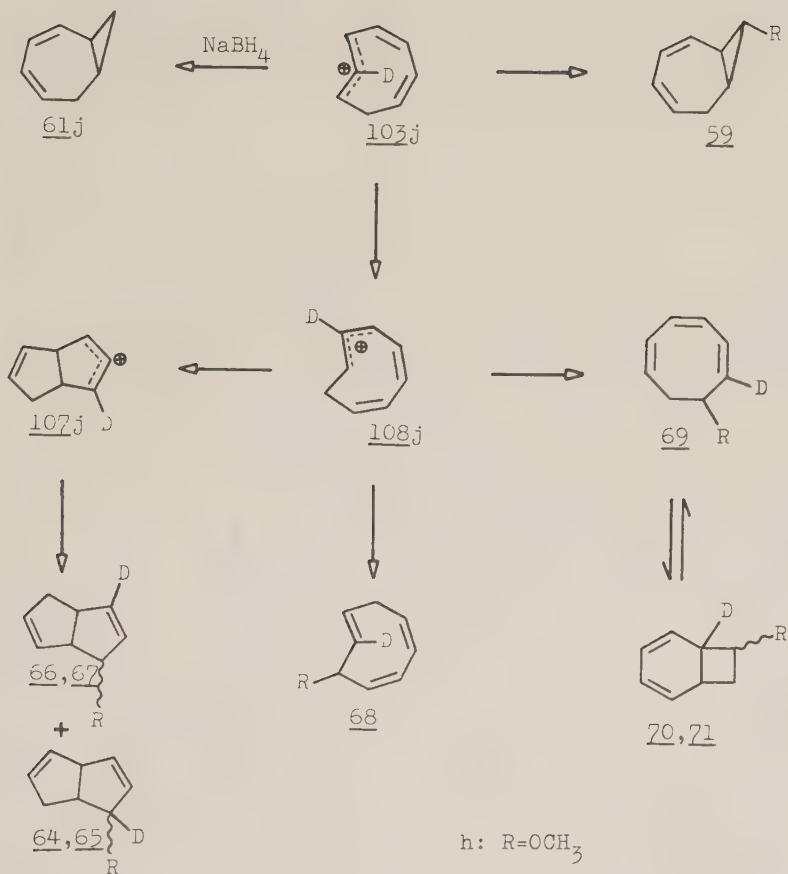
säure spontan zu den Produkten 127 - 129 (Schema XII). Ohne Schwefelsäure trat keine Reaktion ein. Erster Schritt war die Protonierung des Ketons zum cis,cis-Pentadienylkation 123, gefolgt von einer lösungsmittelunterstützten cis→trans Isomerisierung zum cis,trans Pentadienylkation 125 (vgl. 108 Schema X), das durch Konrotation zum Cyclopentenylkation 126 cyclisierte. Deprotonieren oder Addidieren eines Nukleophils gab 127 und 128. 129 entstand nur in Methanol und war in der Enolform eine Zwischenstufe der cis→trans Isomerisierung (Eliminieren von $\text{RO}^\oplus$ gibt 123 oder 125). Weder 8-ring noch 12-ring Dienone cyclisierten unter diesen Bedingungen. Photochemisch wurde diese Reaktion auch ohne Nukleophile (97% H_2SO_4)⁵¹⁾ und im 8-ring Dienon⁵²⁾ erreicht. Den Zusammenhang zwischen thermischem und photochemischem Ringschluß macht auch eine Arbeit von Hart et al. deutlich⁵³⁾.



Sie fanden bei Zugabe von Protonen (CH_3OH) zum benzannelierten Cyclooctadienon 130 ebenfalls konrotatorischen Ringschluß zum Bicyclo[3.3.0]octan-Derivat 131. Belichten des cis,cis-Diens 132 in Methanol gab unter Disrotation das gleiche Produkt.

Vom Kation 108j leiten sich bis auf 59h und 61j alle gefundenen Desaminierungsprodukte ab (siehe Schema XIII). Eine gegenseitige Umwandlung der Produkte kann unter den milden Bedingungen ausgeschlossen werden.

Schema XIII

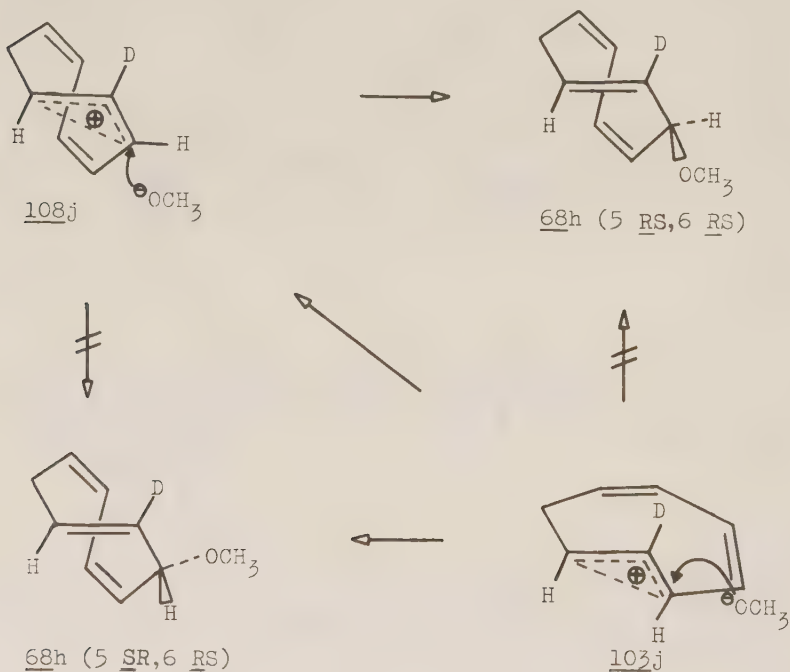


Über den Weg zum Erhalt der Cyclopropanstruktur kann nur spekuliert werden. 59h und 61j können aus dem kurzlebigen trans,trans-Allylkation 103j entstehen. Vergleichbare reduktive Desaminierungen^{11, 12)} führten überwiegend zum Erhalt des Cyclopropanringes. Denkbar wäre auch eine nukleophile Substitution unter Retention⁵⁴⁾, durch die man vom exo Di-

azonium-Ion 59f direkt zu den Produkten 59h und 61j gelangt.

Da von dem Methyläther 68h nur ein Diastereomeres entsteht (siehe 12.1.1.), kann man eine verbrückte Vorstufe 108j annehmen, deren Ladung anfangs nur über drei C-Atome delokalisiert ist (Schema XIV).

Schema XIV



Überträgt man den von Reese¹³⁾ (siehe 1.3.) vorgeschlagenen Solvolysemechanismus von Cyclopropylbromiden auf Cyclopropan-diazonium-Ionen, so kann 68h (5 RS, 6 RS) nur aus 108j und nicht aus 103j gebildet werden. Aus 103j würde das an-

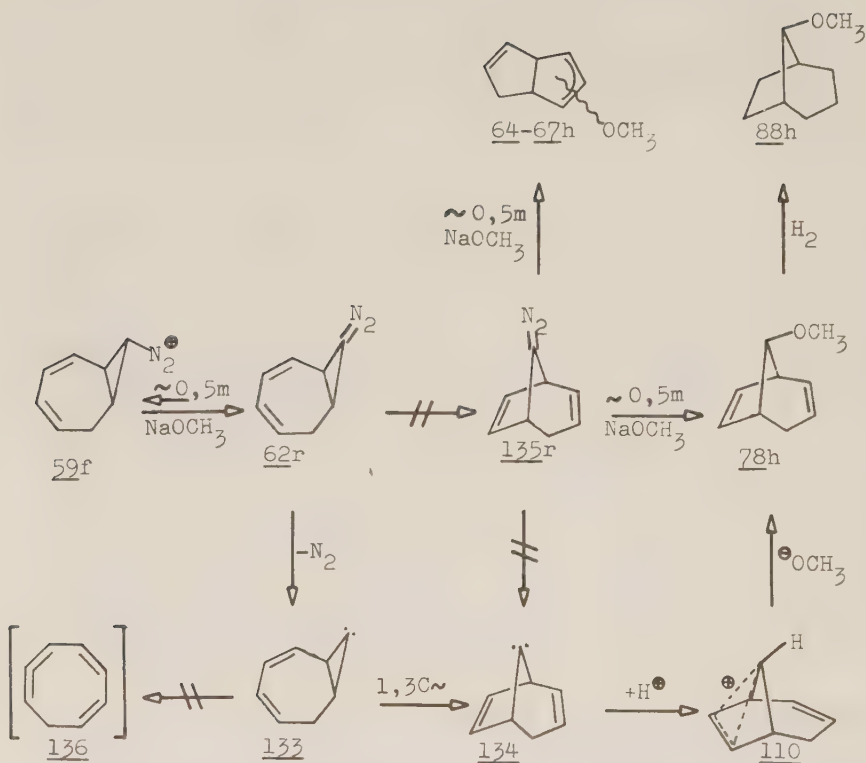
dere Diastereomere (5 SR, 6 RS) entstehen (vgl. 12.1.1.). Eine gegenseitige Umwandlung der Diastereomeren ist nicht zu befürchten ($G^\ddagger = 36 \text{ kcal/Mol}$ für die Racemisierung des trans-Cyclooctens⁵⁵⁾).

Starke Base:

Die Darstellung von Diazoverbindungen aus Nitrosoharnstoffen ist eine wichtige Quelle zur Carbenerzeugung^{56, 57)}. Normalerweise werden einfache Alkan-Diazoverbindungen in alkalischen, protonenhaltigen Lösungsmitteln schnell protoniert, so daß nur Folgeprodukte des Diazonium-Ions ($\Rightarrow$ Carbokationen) auftreten⁹⁾. Die nicht isolierbaren Diazocyclopropane werden durch das sp^2 -Zentrum im Dreiring stark destabilisiert (Cyclopropanone⁵⁸⁾ sind ebenfalls instabiler als acyclische Ketone). Wird die Protonierungsgeschwindigkeit durch ein stark basisches Lösungsmittel zu langsam um mit dem Zerfall zu konkurrieren, so spalten sie schnell Stickstoff ab (siehe Schema II). Kirmse und Olbricht¹²⁾ fanden z.B. mit steigender Basenkonzentration bei der Desaminierung eines Cyclopropandiazonium-Ions eine Zunahme der Carbenbeteiligung bis auf 18%.

Als Mechanismus, der vom Diazonium-Ion 59f in 0,5 m NaOCH_3 zum Methyläther 78h führt, wird deshalb eine Carben-Carben-Umlagerung^{56, 57, 59)} postuliert (Schema XV), die nach einem Vorschlag von Jones und Brinker Skattebøl-Umlagerung genannt wurde⁶⁰⁾. Eine Umlagerung der Diazoverbindung 62r in 135r konnte ausgeschlossen werden, da letztere auf unabhängigem Weg dargestellt (siehe 5.1.) und unter den gleichen Bedingungen desaminiert wurde (Umlagerungen von Cyclopropan-Diazoverbindungen¹²⁾ und den isoelektronischen α -Cyan-Cyclopropylcarbanionen⁶¹⁾ sind bekannt). Aus 135r entstanden durch Protonieren die beiden syn- und anti-Diazonium-Ionen und daraus im Verhältnis 1 : 1 die Produkte 78h und 64h - 67h.

Schema XV



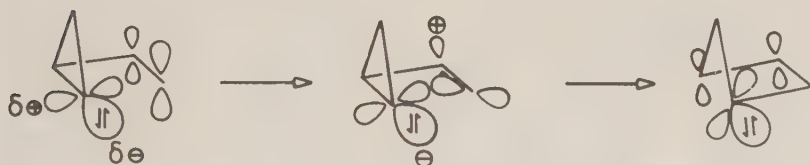
Das durch Cyclopropylden-Allen-Umlagerung^{56, 57)} erwartete "normale" Produkt 136 trat nicht auf⁶²⁾. Da nach Hydrieren kein anti-Methyläther 89h sondern nur 88h gefunden wurde, können 133 und 134 keine freien Carbene sein. Nur mit einem verbrückten, nukleophilen Carben 134 kann die stereospezifische "Einschiebung" in Methanol erklärt werden. Für solche nichtklassischen, von Hoffmann⁶³⁾ als "foiled methylene" bezeichneten Singulett Carbene gibt es einige experimentelle Hinweise⁶⁴⁾, obwohl die von ihm vorausgesagte anti-Stereoselektivität bei der



Addition an Olefine nicht zutraf⁶⁵⁾.

Cyclopropyliden besitzt laut ab initio Rechnungen (6-31 G⁶⁶⁾) ein Dipolmoment von 2.13 D, das zwischen dem des Cyclopropens (0.57 D) und Cyclopropenylidens (3.35 D) liegt. Dies zeigt eine Ladungstrennung durch Überlappen des formal freien p-Orbitals am Carbenkohlenstoff mit den besetzten pseudo- π -Orbitalen der C-H-Bindungen⁶⁷⁾. Im "aromatischen" Cyclopropenyliden wird die Überlappung mit den π -Orbitalen der Doppelbindung noch besser ($\Rightarrow \pi$ -Elektronendichte an :C 0.362).

Betrachtet man das Walsh-Modell des Vinyl-Cyclopropylidens, so wird deutlich, daß diejenige C-C Bindung stärker geschwächt wird, die die beste Stabilisierung der positiven Partialladung ermöglicht (C₁-C₈ in 133). Ohne große Veränderung der räum-

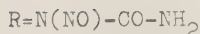
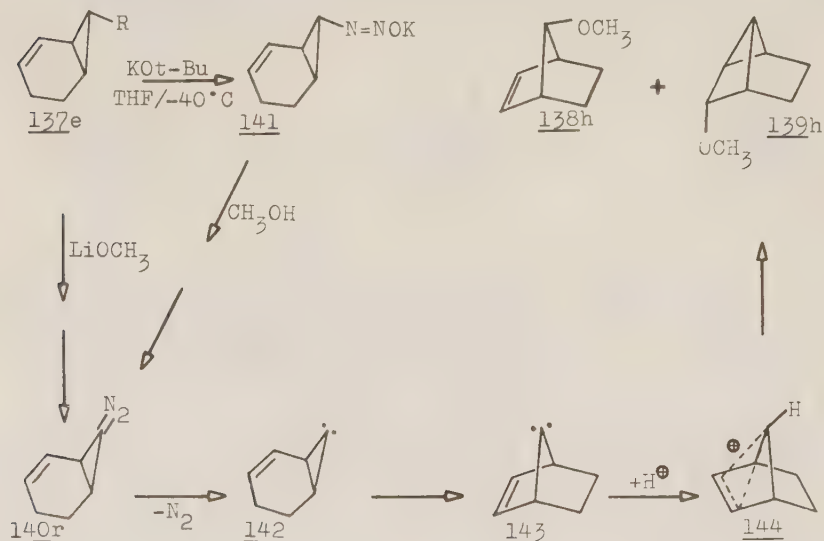


lichen Anordnung greift das p-Orbital des Carbenkohlenstoffs das weiter entfernte p- π -Orbital der Doppelbindung elektrophil an. Das führt zu einer Orbitalanordnung, die dem des halbierten (bisected) Cyclopropylcarbinylkations isoelektronisch ist. Die Verringerung der Ringspannung bewirkt genau wie im entsprechenden Kation eine Umlagerung zum Homoallyl-System^{68,69)}. Es ist nicht auszumachen, auf welcher Stufe die Protonierung des Carbens erfolgt (Cyclopropylcarbinyl oder Homoallyl). Für die Umlagerung scheint somit nur die durch eine Doppelbindung verstärkte Ladungstrennung des Cyclopropylidens verantwortlich zu sein. Die s-cis Konformation der Vinylcyclopropan-Einheit ist eine notwendige Voraussetzung⁷⁰⁾. Die 1,3-Wanderung des Carbenkohlenstoffs läßt sich auch als synchrone pericyclische Reaktion auffassen und als $\pi_2^s + \sigma_2^e + \omega_0^a$ klassifizieren. Es spricht nur scheinbar

gegen den Mechanismus, daß keine tricyclischen Methyläther gefunden wurden. Klumpp⁴²⁾ erhielt bei der Solvolyse des Tosylats 78t in 2 m Natriummethylatlösung nur 12% Tricyclen. Bei der noch schwächer basischen Desaminierung (0,5 m) geht der Anteil vermutlich zurück, so daß er bei der Produktaufklärung übersehen wurde.

Carben-Umlagerungen dieses Typs sind in der Literatur bekannt (56, 60). Skattebøl et al.⁷¹⁾ fanden z.B. bei der Desaminierung

Schema XVI

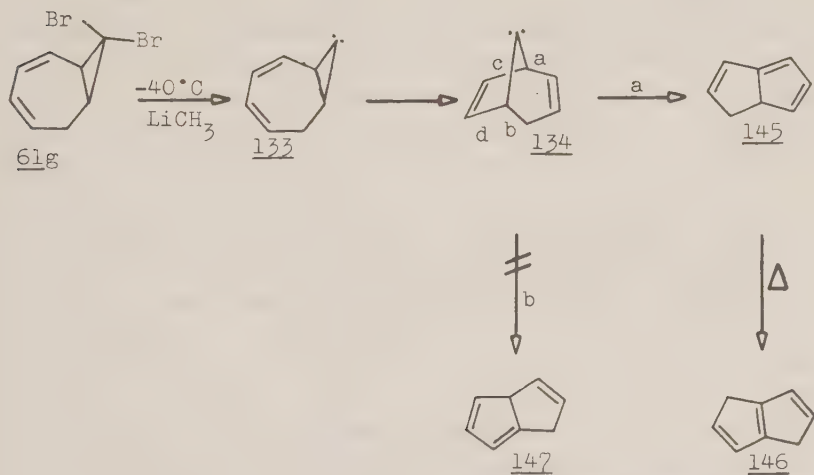


des Nitrosoharnstoffs 137e mit Lithiummethylat in Pentan die vom verbrückten Kation 144 abgeleiteten Methyläther 138h und

139h im Verhältnis 4 : 1. Isolierten sie das Alkandiazotat 141 und versetzten es mit Methanol, so traten die Äther im Verhältnis 2 : 1 auf (das Verhältnis 138h : 139h ist basenabhängig und nimmt mit steigender Konzentration ab⁷²⁾). In saurer Lösung (HOAc), in der die Diazoverbindung 140r nicht durchlaufen wird, erhielten sie aus dem exo-Diazonium-Ion 137 f nur Produkte des 2-Norcareen-7-yl-Kations. Die Autoren nahmen deshalb bei der basischen Desaminierung eine Carben-Carben-Umlagerung mit anschließender Protonierung an (siehe Schema XVI).

Erzeugt man die Carbenzwischenstufe aus gem. Dibromcyclopropanen, so lagern diese in der gleichen Weise um. Baird und

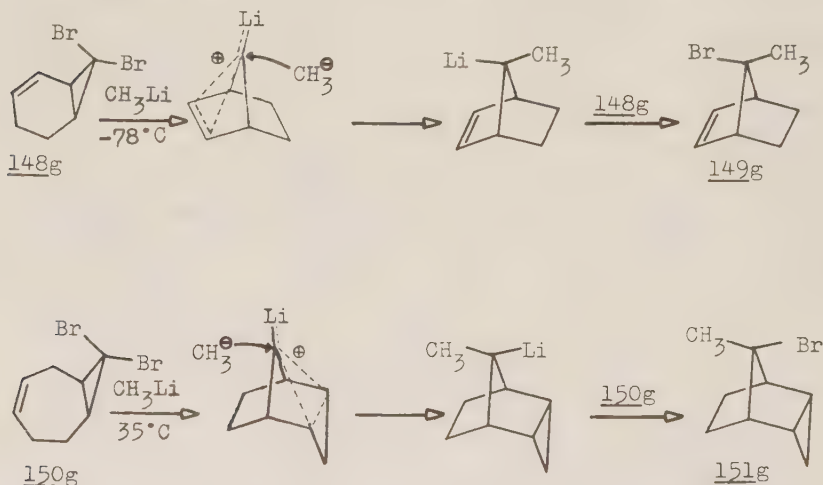
Schema XVII



Reese⁷³⁾ erhielten aus 133 nur das Dihydropentalen 145, das

bei Raumtemperatur durch 1,5 Hydridverschiebungen⁷⁴⁾ oder über das Cyclopentadienylanion⁷⁰⁾ (überschüssiges CH_3Li) zu 146 isomerisierte (siehe Schema XVII). Ein verbrücktes Carben kann nicht in die Bindungen c und d "einschieben". Interessant ist, daß 134 offensichtlich nur in die Bindung a (vinyl) und nicht auch in die allyl-Bindung b "einschiebt". 134 kann deshalb im Sinne des oben skizzierten Mechanismus als verbrücktes Carben gedeutet werden. Koordination mit Lithiumkationen an Stelle von Protonen verstärkt die Verbrückung. Diesen Effekt kann man zur Hilfe nehmen, um die Stereochemie folgender Reaktionen zu deuten⁷⁵⁾.

Schema XVIII



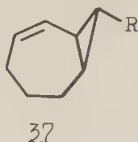
Dabei wird vorausgesetzt, daß die intermediären Lithiumorganischen Verbindungen (siehe Schema XVIII) konfigurationsstabil sind (ähnliche Grignard-Verbindungen sind konfigurationsstabil²⁰⁴⁾).

4. Exo-Bicyclo[5.1.0.]oct-2-en-8-diazonium-Ionen (37f)

4.1. Synthese des exo-N-Nitroso-N-(bicyclo[5.1.0.]oct-2-en-8-yl)harnstoffs (37e)

1,3-Cycloheptadien (77) wurde am zweckmäßigsten durch Reduktion des Cycloheptatriens in 81%iger Ausbeute dargestellt⁷⁶⁾.

%	<u>37</u>	R
74*	a	CO ₂ Et
77	b	CO ₂ H
-	c	CO ₂ Me
63	d	NH-CONH ₂
77	e	N(NO)-CONH ₂
-	f	N ₂ ⁺



* exo/endo Gemisch (83/17%)

Die weitere Synthese verlief analog 3.1. mit guten Ausbeuten (siehe 13.). Die Trennung der endo/exo Isomeren 36 und 37 erfolgte auf der Stufe b über das Jodlacton⁷⁷⁾, aus dem in 76%iger Ausbeute die endo-Säure 36b freigesetzt wurde. Die Methylester wurden nur im analytischen Maßstab zur Reinheitsprüfung dargestellt. Der Curtiusabbau der endo-Säure zum Harnstoff 36d gelang nicht⁷⁸⁾. Das Zwischenprodukt (Isocyanat) - ein Heteroanaloges des 1,2-Divinylcyclopropans - ging vermutlich unter den Bedingungen (110°C) durch Cope-Umlagerung in ein wenig stabiles Iminoketon-Derivat über, das nicht gefaßt werden konnte.

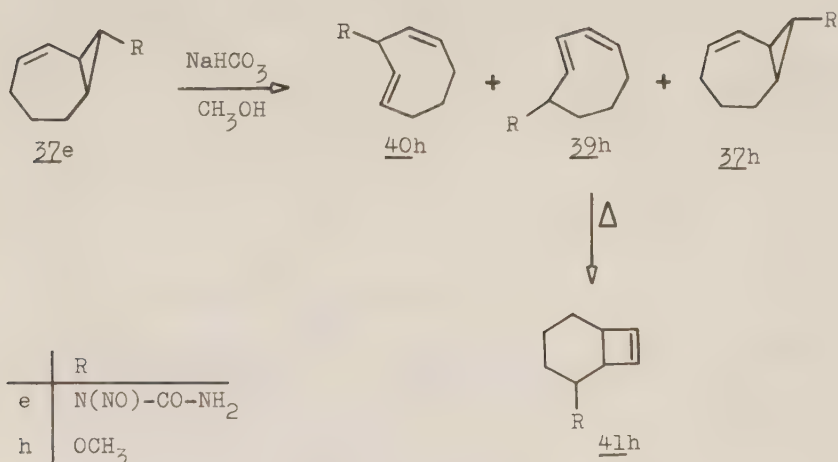
4.2. Desaminierung von 37e mit schwacher Base

Der Nitrosoharnstoff 37e wurde analog 3.2. mit NaHCO₃ in Methanol umgesetzt.

Die Hauptprodukte waren die schon bekannten²⁵⁾ trans-Cyclo-octen-Derivate 40h und 38h im Verhältnis von ca. 1 : 1. 37h

war nur Nebenprodukt (ca. 3%). Durch PGC wurden 40h und 41h isoliert.

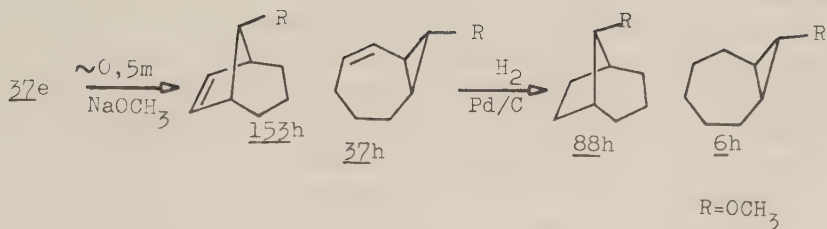
Schema XIX



39h konnte nur indirekt durch Hydrieren und Ringschluß zu 41h nachgewiesen werden (siehe 14.1.).

4.3. Desaminierung von 37e mit starker Base

Analog 3.2. wird 37e mit ca. 0.5 m Natriummethylatlösung umgesetzt. In 51%iger Gesamtausbeute wurden 153h und 37h im Verhältnis 4 : 1 isoliert und spektroskopisch charakterisiert (siehe 14.2.). Hydrieren gab 88h und 6h.

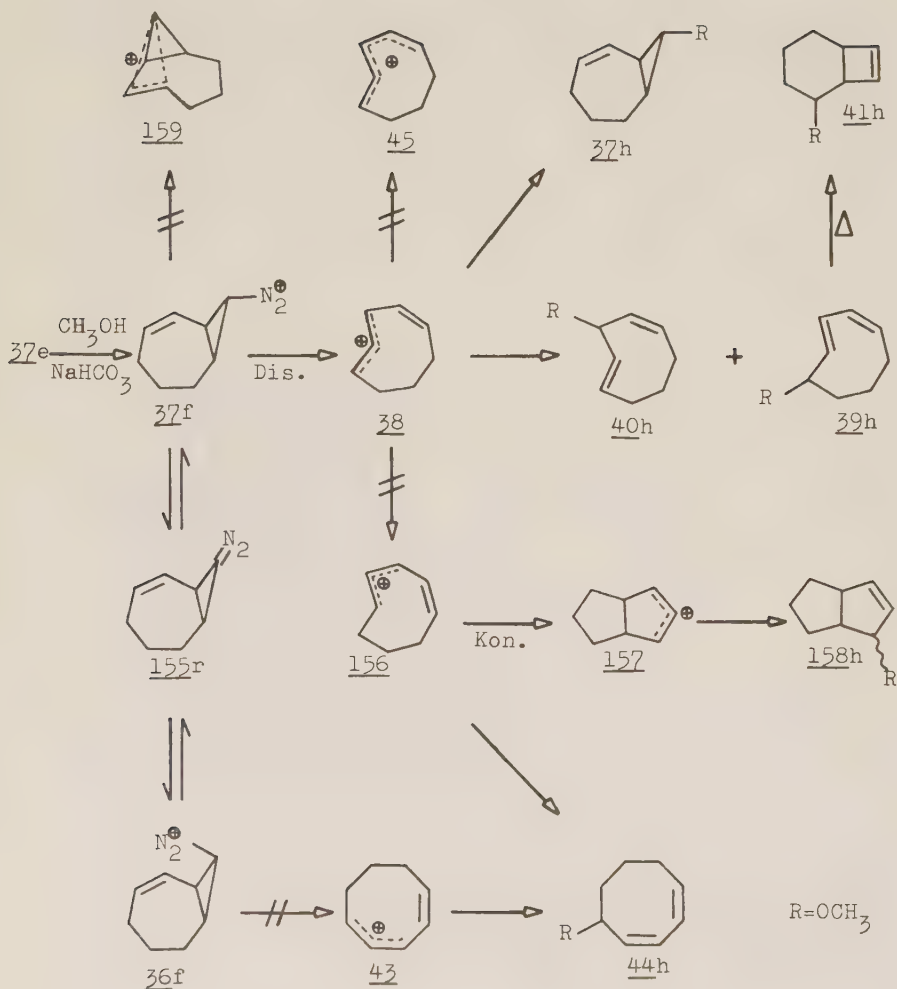


4.4. Diskussion

Schwache Base:

Produktvergleich mit der Solvolyse des Bromids 37g (siehe 1.3., Schema VII) zeigt, daß aus 37f durch Synchronerfall (Disrotation) das trans,trans-Allylkation 38 gebildet wird (Schema XX). Aus 38 entstehen die beiden Hauptprodukte 40h und 39h. Auch das Nebenprodukt 37h, das unter den Solvolysenprodukten nicht enthalten war, kann durch Angriff des Lösungsmittels am mittleren C-Atom des halbgeöffneten Kations 38 erklärt werden. Stereomutation des Allylkations 38 (vgl. 3.4.) zum cis,trans-Allylkation 156 und anschließender Ring-schluß (Konrotation) zu 157 kann ausgeschlossen werden, da keine Produkte vom Typ 44 oder 158 gefunden wurden. Ebenso kann eine Beteiligung des Kations 43 am Reaktionsgeschehen verneint werden, da aus 43 (siehe Schema VII) in Methanol nur 44h gebildet wurde. Völlige Delokalisation der positiven Ladung zu 45 sollte nach den Ergebnissen von Wiberg¹⁴⁾ und Reese²⁵⁾ (siehe 1.3.) nicht möglich sein. Eine Doppelbin-dungsbeteiligung im Sinne von 159, wie sie Kirmse und Scheidt¹⁶⁾ (siehe Schema IV) im Bicyclo[3.1.0.]hexen-diazonium-Ion 14f fanden, findet im Bicyclo[5.1.0.]octen- und -octadien-System 37 und 59 (vgl. 3.4.) nicht mehr statt.

Schema XX



Wie in der Bicyclo[5.1.0.]octan-Reihe liefern Desaminierung und Silber(I)unterstützte Solvolyse auch in der Bicyclo

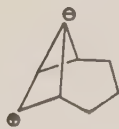
[5.1.0.]oct-2-en-Reihe gut vergleichbare Ergebnisse. Das Diazonium-Ion ist jedoch eine bessere Abgangsgruppe als Silberhalogenid, so daß die Ionisierung des C-Atoms noch geringerer Unterstützung bedarf⁹⁾. Der Übergangszustand wird auf der Reaktionskoordinate früher erreicht und ähnelt stärker dem Ausgangsmaterial (z.B.: 37f). Als Folge davon sind durch Desaminierung erzeugte Kationen "freier"⁹⁾ und besitzen noch Strukturmerkmale des Edukts (z.B. Solvathülle). Deshalb werden bei Desaminierungen von Cyclopropandiazonium-Ionen auch Produkte mit Erhalt des Cyclopropanrings gefunden.

Starke Base:

Analog 3.4. wird auch hier aus der Diazoverbindung 155r das Carben 160 gebildet (siehe Schema XXI). Dieses Carben scheint nicht die große Umlagerungstendenz des zweifach ungesättigten 133 zu haben (vgl. Schema XV). Die dipolaren Grenzstrukturen



134

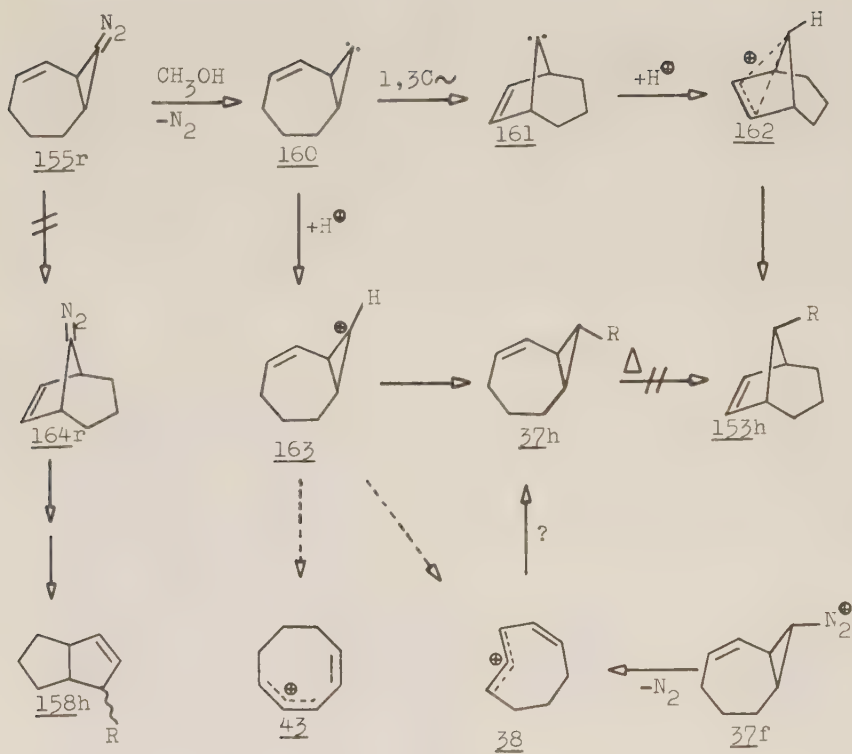


161

der Carbene 134 und 161 könnten einen Hinweis dazu geben. Die Protonierung erfolgt deshalb teilweise (ca. 20%) schon auf der Stufe des Cyclopropylidens 160. Das Cyclopropylkation 163 wird durch das hohe Angebot an Nukleophilen zu 37h abgefangen, bevor es in nennenswertem Um-

fang zu 43 oder 38 reagieren kann. Gestärkt wird dieser Mechanismus dadurch, daß nach Hydrieren der Rohprodukte (siehe 14.2.) unter den Nebenprodukten Methoxy-cyclooctan nachgewiesen wurde. Alternativ kann man annehmen, daß die Zerfallsgeschwindigkeit des Diazonium-Ions 37f mit der von 155r konkurrieren kann und 37h über das halbgeöffnete Kation 38 entsteht. Dieser Weg findet Unterstützung in reduktiven Desaminierungen, die überwiegend Cyclopropan-Derivate geben (vgl. Schema III + XIII).

Schema XXI



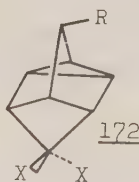
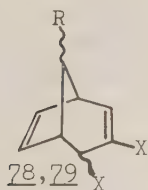
Für das Produkt **153h** gilt der in 3.4. ausführlich diskutierte Weg über eine Skatteböl-Umlagerung und anschließende Protonierung des "foiled-methylene" **161** (siehe Schema XXI). Durch Vergleich mit 7-Diazo-Norbornen⁷²⁾ kann die Beteiligung von **164** an der Umlagerung zu **153h** ausgeschlossen werden. Aus **164** würden auch umgelagerte Methyläther der Struktur **158h** erwartet (vgl. 3.4.). Eine Umlagerung von **37h** nach **153h** konnte

durch Kontrollversuche ausgeschlossen werden. Baird und Reese ⁷³⁾ erzeugten 160 mit MeLi aus dem Dibromid 35g und erhielten ebenfalls Umlagerung zu 161, das 4,5,6,6a-Tetrahydropentalen gab (vgl. Schema XVII).

5. Syn- und anti-Bicyclo[3.2.1.]octa-2,6-dien-8-diazonium-Ionen (78, 79f)

5.1. Synthese des Bicyclo[3.2.1.]octa-2,6-dien-8-on-tosylhydrazons (135s)

Da die Arbeit von Klumpp et al. ⁷⁹⁾ zu Beginn der Synthese noch nicht veröffentlicht war, mußte jede Zwischenstufe spektroskopisch und wenn möglich chemisch identifiziert werden.



%	X	R	<u>78</u> , <u>79</u> + <u>172</u>
32	Cl	-OC(CH ₃) ₃	-
80	H	-OC(CH ₃) ₃	k
92	H	-OAc	l
73	H	-OH	m
-	H	N ₂ ⁺	f

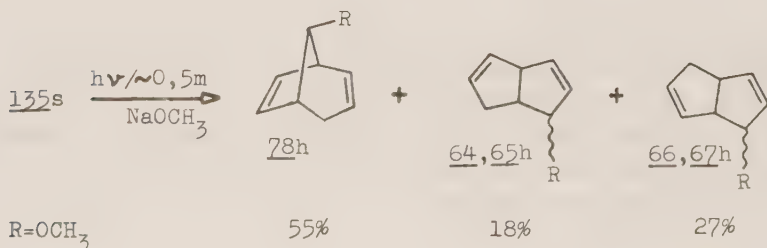
%	<u>135</u>	X
16	p	=O
75	s	=N-NHTs
-	r	=N ₂

Ausgehend von 7-t-Butoxy-Norbornadien 165k (27% Ausbeute) wurde über die Dihalocarbenaddukte (siehe 15.2.) eine Ring-erweiterung durchgeführt. Die Stereochemie dieser und anderer Singulett Carbenaddukte an Norbornadiene wurde von Jefford et al. ⁸⁰⁾ ausführlich untersucht.

Die Dibromcarbenaddukte erwiesen sich als wenig stabil und waren schlechter zu reduzieren als die Dichlor-Derivate. Die Reaktion mit Natrium in flüssigem NH_3 ⁸¹⁾ führte bei beiden Halocarbenaddukten zur Überreduktion. Dabei wurde überwiegend die Doppelbindung in 6-Stellung hydriert. Im Norbornadien-System wurden analoge Reaktionen beobachtet⁸²⁾. Lithiumaluminiumhydrid reduzierte nur das allylische Chlor der 8-anti-t-Butyläther 167k und 168k⁸³⁾. Die Reduktion mit Natrium in t-Butanol/THF¹²⁾ führte schließlich ohne Nebenreaktionen zu den chlorfreien Produkten. Ätherspaltung⁴³⁾, Verseifen⁴⁸⁾ und Oxidieren⁸⁵⁾ wurde nach bekannten Methoden durchgeführt (siehe 15.). Da in den einzelnen Syntheseschritten nur grob destilliert wurde, erfolgte die endgültige Trennung und Reinigung auf der Ketonstufe. Als Nebenprodukt (22% rel. Anteil) wurde das tetracyclische Keton 173p isoliert und spektroskopisch charakterisiert. Bei der Darstellung des Tosylhydrazons 135s (siehe 15.7.) ist es rationeller eine gesättigte Lösung des 4-Toluolsulfonsäurehydrazids zu verwenden⁷²⁾.

5.2. Photolytische Desaminierung von 135s

Diese photochemische Variante der Bamford-Stevens-Reaktion erzeugt primär Diazoverbindungen (siehe Schema II)⁸⁶⁾, die in protischem Medium sofort zu Diazonium-Ionen protoniert werden⁹⁾. Aus 135s entstanden folgende Produkte in 70%iger Gesamtausbeute (siehe 16.):



Tricyclische Produkte konnten nicht nachgewiesen werden.

5.3. Diskussion

Analog dem Norbornen-7-on-tosylhydrazon 174s⁷²⁾ werden auch bei der Desaminierung von 135s die Produktverhältnisse durch die Protonierung der Diazoverbindung 135r bestimmt.

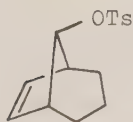
<u>174</u>	X
s	=N-NHTs
r	=N ₂



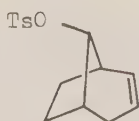
Anti Angriff des Protons, der zu 78f führt, ist geringfügig bevorzugt (siehe Schema XXII).

Aus den syn und anti epimeren Diazonium-Ionen, deren Gleichgewicht in der Norbornen-Reihe nicht eingestellt ist, entstehen unterschiedliche Kationen. Die Ionisierung von 78f

und 79f verläuft mit verschiedenen starker Doppelbeteiligungen, wie folgender Vergleich der relativen Acetolysegeschwindigkeitskonstanten (bei 25°C) der ungesättigten (k_u) und gesättigten (k_g) Tosylate zeigt.



153t



175t

k_u/k_g : $1,9 \cdot 10^5$

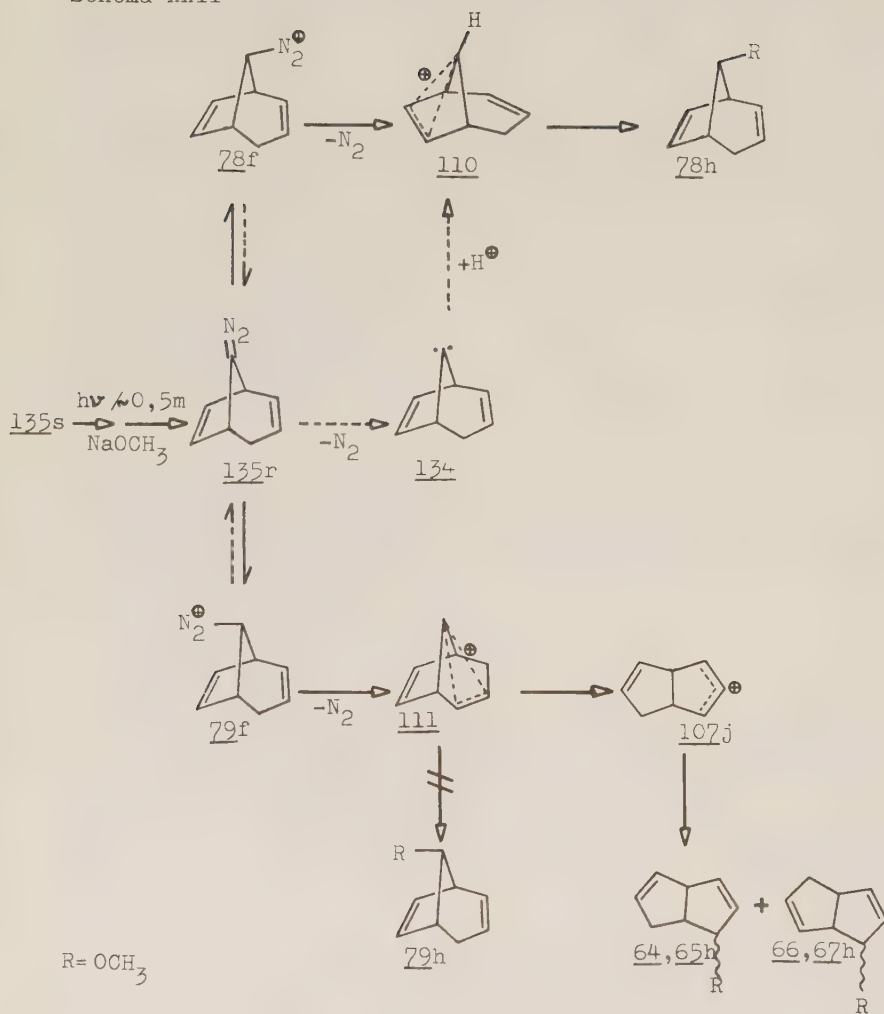
Literatur: 88b

1.2

69, 87b

Kation 110 ist auch Zwischenstufe der Solvolyse von 78t in Eisessig⁴³⁾ oder Methanol⁴²⁾ und liefert nur syn-Produkte 78 oder Tricyclen (vgl. Schema X). Auch die von Hess⁸⁸⁾ untersuchte Solvolyse des Tosylats 153t lieferte nur nicht umgelagerte Retentionsprodukte. Die Methylenbrücke wanderte nicht. Der Weg über Protonierung des Carbens 134 ist unwahrscheinlich, da sekundäre Diazoverbindungen schneller proto-

Schema XXII



niert werden als sie zerfallen⁹⁾. Das Kation 111 liefert -
im Gegensatz zu seinem 6,7-Dihydro-Derivat 175⁸⁷⁾ - keine

Produkte mit Erhalt des Bicyclo[3.2.1.]octan-Gerüsts (z.B. 79h), sondern nur unter Doppelbindungsbeteiligung umgelagerte Verbindungen (64h - 67h). Die Äthenobrücke wandert nicht, da dies zu einem stärker gespannten Cyclobuten-Derivat führen würde. Dieses Verhalten ist verständlich, da im doppelt ungesättigten System ein Allyl-Kation (107j) gebildet wird, während im Bicyclo[3.2.1.]oct-2-en-8-yl-Kation nur ein sekundäres Kation entsteht. Die Solvolyse des Tosylats 79t ist nicht beschrieben.

6. Exo und endo 8-Brom-bicyclo[5.1.0.]octa-2,4-dien (59, 60g)

6.1. Darstellung von 59g und 60g

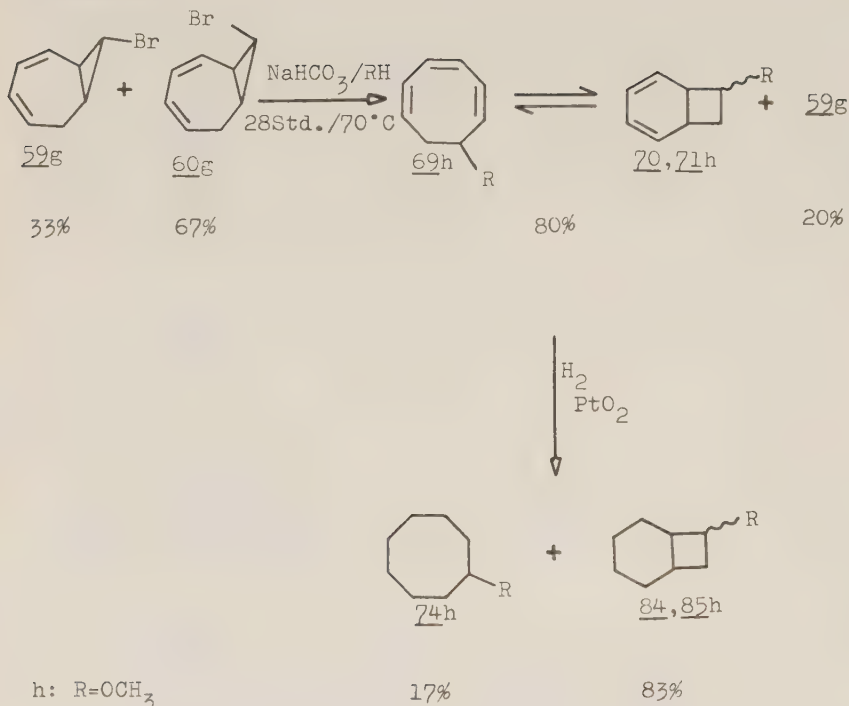
Nach der Phasentransfermethode⁸⁹⁾ wurde in 28%iger Ausbeute das Dibromid 61g gewonnen, aus dem durch Reduktion mit Zinkpulver die isomeren Monobromide (30% - 50%) dargestellt wurden (siehe 19.).

6.2. Solvolyse von 59g und 60g

Näheres über die unterschiedliche Reaktivität, Durchführung der Solvolysen und Identifizierung der Produkte, bringt der experimentelle Teil (siehe 20.) dieser Arbeit. Die Ergebnisse werden in Schema XXIII - XXV zusammengefaßt.

Nach 28 stündigem Rückflußkochen eines 3:1 Gemisches von 60g und 59g (siehe Schema XXIII) in Methanol blieb das exo Bromid unumgesetzt zurück. Aus dem endo Bromid 60g entstand nur 69h, das sich mit seinen bicyclischen Isomeren im Gleichgewicht⁹⁰⁾ befindet.

Schema XXIII



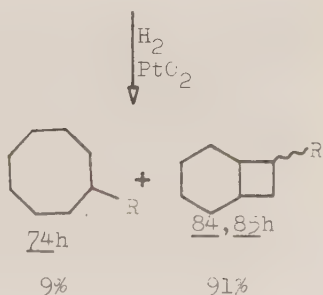
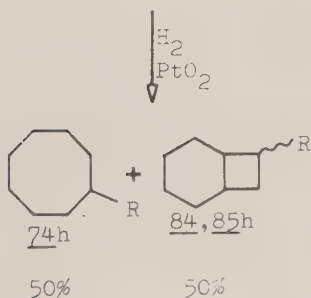
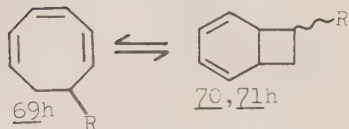
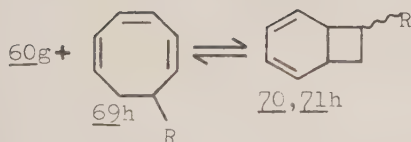
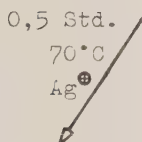
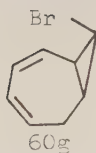
Die gleichen Produkte erhielt man bei der Silber(I) unterstützten, gepufferten Solvolyse des abgetrennten endo Bromids 60g (siehe Schema XXIV). Auch ohne Puffer entstand nur 69h, das sich bei längeren Reaktionszeiten durch die gebildete Perchlorsäure zersetzte (vgl. 20.1.2.).

Schema XXIV

keine C₈-Methyläther

kein 60g

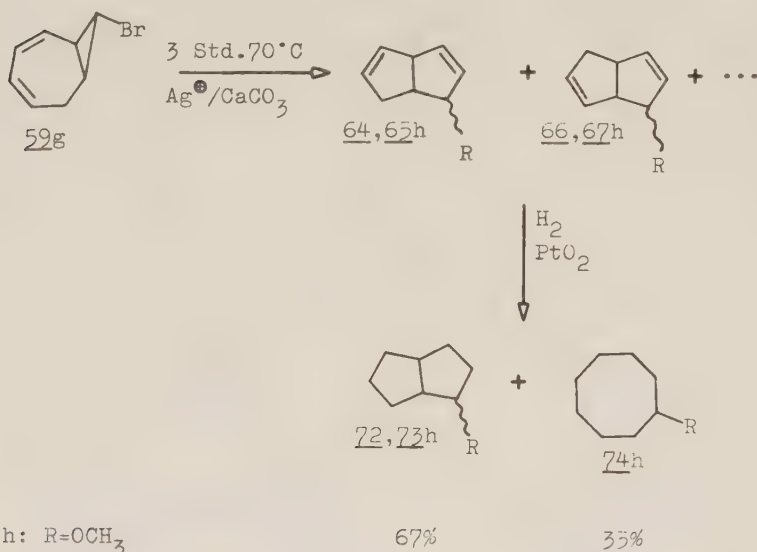
h: R=OCH₃



Aus dem exo Bromid 59g entstanden sowohl bei der gepufferten als auch bei der ungepufferten Silber(I)unterstützten Solvo-

lyse die Methyläther 64h - 67h (siehe Schema XXV), die mit Perchlorsäure in Methanol äquilibriert wurden (siehe 20.1.1.).

Schema XXV

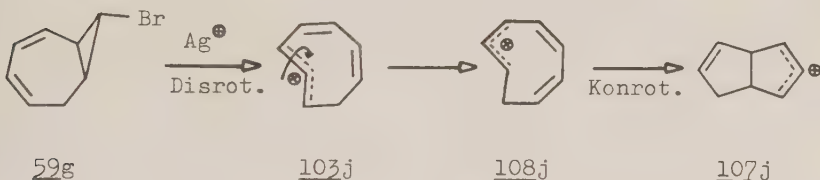


Nach Hydrieren wurde neben 72h und 73h auch Methoxycyclooctan (74h) gefunden, dessen ungesättigte Vorstufe im GC nicht nachgewiesen werden konnte (vgl. dazu 20.1.). Das trans-Cyclooctatrien-Derivat 68h wurde nicht gefunden, obwohl es in einem Kontrollversuch die Solvolysebedingungen ($\text{Ag}^{\oplus}$, Marmor, 3h, 70°C , Methanol) überstand. Wird die Perchlorsäure durch den Puffer nicht schnell genug abgefangen, so ist eine trans $\rightarrow$ cis Isomerisierung (vgl. 12.1.1.) oder (und) eine Addition von Methanol an die gespannte trans-Doppelbindung zu erwarten⁹¹⁾. Doch auch das all cis-5-Methoxy-cycloocta-1,3,6-trien 177h wurde nicht gefunden.

6.3. Diskussion

In den hier besprochenen Desaminierungen und Solvolysen (siehe 1.2., 1.3. und 4.4.) findet man eine weitgehend ähnliche Produktverteilung. In beiden Fällen erfolgt die Ringöffnung synchron mit der Ionisierung (vgl. Schema I). Das Fehlen von cis und trans-Cyclooctatrien-Derivaten bei der Solvolyse des exo-Bromids kann mit den verschärften Reaktionsbedingungen zusammenhängen, bedarf aber noch genauerer Klärung.

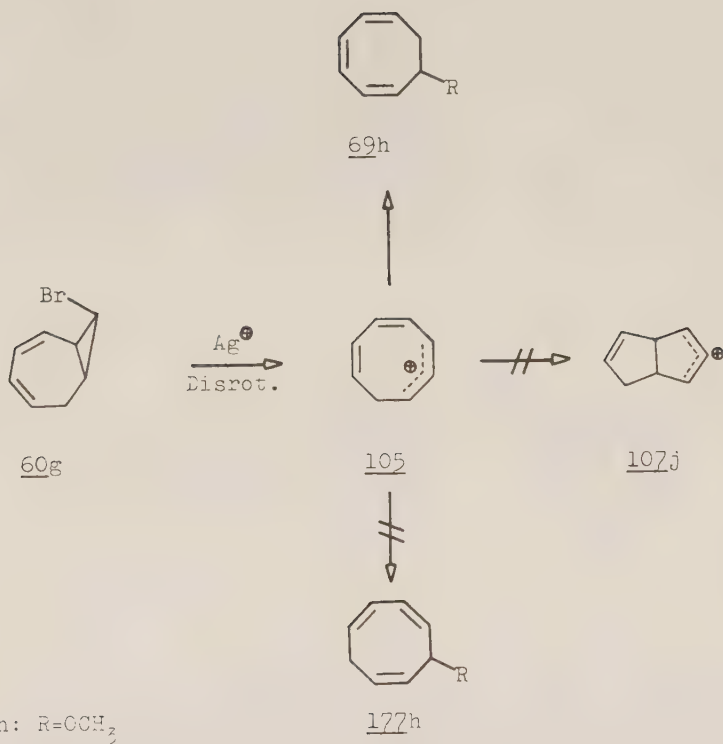
Schema XXVI



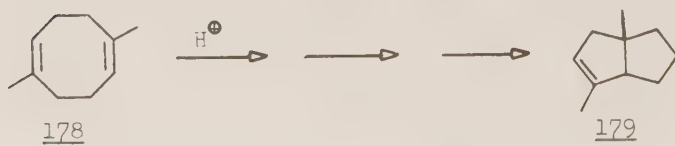
Für die Produktbildung (siehe Schema XXVI) ist der in Abschnitt 3.4. diskutierte Weg verantwortlich, den die Solvolyse des Dibromids 61g (siehe 7.2.) bestätigt. In der Reaktivität neigt das exo-endo Paar 59, 60g mehr der Bicyclo[3.1.0.]hexan Reihe als den Bicyclo[5.1.0.]octan-Systemen zu. Whitham und Wnright⁹²⁾ erhielten aus exo-8-Brom-bicyclo[5.1.0.]octan (6g) durch Kochen mit NaHCO_3 in wässrigem Dioxan erstmals trans-Cycloocten-Derivate, während das exo-Bromid 59g unter ähnlichen Bedingungen nicht reagierte (siehe Schema XXIII).

Solvolyse des endo-Bromids 60g gibt das cis,cis Allylkation 105, das durch Desaminierung nicht zugänglich ist (vgl. Schema X).

Schema XXVII



Aus 105 entsteht nur das konjugierte Trien 69h analog zur Solvolyse von 36g und kein 177h (siehe Schema XXVII).



Trans-annulare Wechselwirkung führt in mittleren Ringen häufig zu Ringschlüssen⁹³⁾. Den Ringschluß eines cis,cis-Cycloocta-1,5-diens (178) fanden z.B. Whitesell et al.⁹⁴⁾ (vgl. auch 23.12.1.).

Da aber unter den Solvolyseprodukten von 60g keine Derivate des Kations 107j auftreten, muß ein trans-annularer Ringschluß von 105 ausgeschlossen werden (siehe Schema XXVII). Das Kation 105 kann deshalb bei der Desaminierung von 59e (siehe 3.4.) keine Vorstufe der Bicyclo[3.3.0.]octadien-Derivate sein, obwohl die D-Einbau Experimente dies nicht ausschließen.

7. 8,8-Dihalo-bicyclo[5.1.0.]octa-2,4-dien (61)

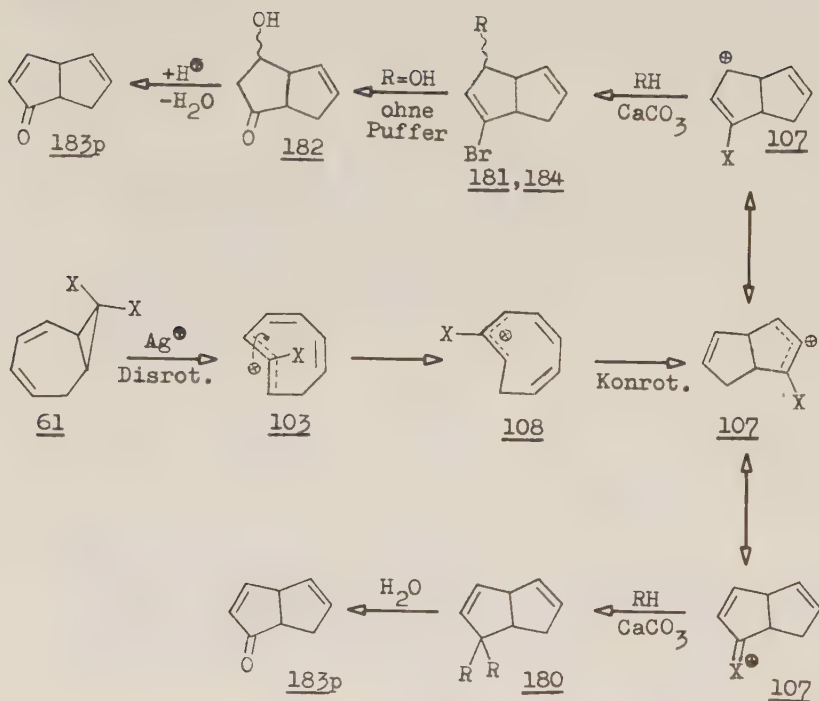
7.1. Synthese von 61g und 61i

Sowohl das Dibrom- (siehe 17.) als auch das Dichlor-Derivat (siehe 21.) wurden nach der Phasentransfermethode⁸⁹⁾ dargestellt. Beide Halogenide sind thermisch nicht sehr beständig und lagern sich bei höherer Temperatur (PGC, Destillation) in 1-Halo-benzocyclobutene um⁹⁵⁻⁹⁷⁾.

7.2. Ergebnisse und Diskussion der Solvolysen von 61g und 61i

Über der Desaminierung von 59e analoge Zwischenstufen (vgl. Schema X) verläuft die Silber(I) unterstützte Solvolyse der Dihalogenide 61 zum Kation 107g,i. Die Resonanzstrukturen dieses Kations (siehe Schema XXVIII) sind je nach Halogenid unterschiedlich stark an der Produktbildung beteiligt. Beim kleineren Chloratom überwiegt der Resonanzeffekt durch Konjugation mit den freien p-Orbitalen. Für X=Br ist dies wegen des größeren Abstands nicht möglich, so daß hier der induktive Effekt des Halogenids überwiegt (vgl. dazu die elektrophile aromatische Substitution).

Schema XXVIII



	X		R
g	Br	h	OCH_3
i	Cl	m	OH

Aus dem Dichlorid 61i entstand in gepuffertem Methanol das nicht isolierte Ketal 180h, das zum Keton 183p hydrolysierte (siehe 22.). Das gleiche Keton wurde bei der ungepufferten Solvolyse des Dibromids 61g in wässrigem Dioxan gebildet

(siehe 18.2.)). Eventuell hydrolysierten die zunächst gebildeten Alkohole 181, 184m zum Hydroxyketon 182, Dehydrierung gibt 183p. In gepuffertem Methanol konnte das Kation 107g als Methyläthergemisch 181, 184h abgefangen werden (siehe 18.1.), deren Struktur spektroskopisch sichergestellt wurde.

Die Solvolyse der leicht zugänglichen Dihalogenide 6lg und 6li bildet einen einfachen Zugang zu Bicyclo[3.3.0.]octadien-Derivaten, bedarf aber noch weiterer Untersuchungen.

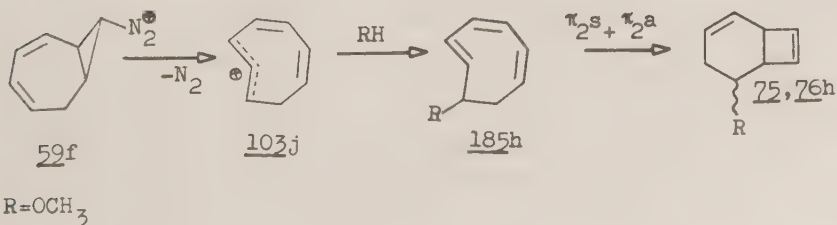
8. Vergleichssubstanzen

Die Synthese von Vergleichssubstanzen ist im experimentellen Teil dieser Arbeit genau beschrieben (siehe 23.). Ein wichtiger Schritt der Produktaufklärung war katalytisches Hydrieren und unabhängige Synthese der gesättigten Verbindungen, die in diesem Abschnitt nicht weiter diskutiert werden. Hier sollen nur die Verbindungen besprochen werden, die für alternative Reaktionsmechanismen bedeutsam sind.

8.1. 5-Methoxy-bicyclo[4.2.0.]octa-2,7-dien (75, 76h)

75, 76h wurden nach 23.7. synthetisiert, da zunächst ihre Bildung aus dem trans,trans-Allylkation 103j nach Schema XXIX vermutet wurde.

Schema XXIX

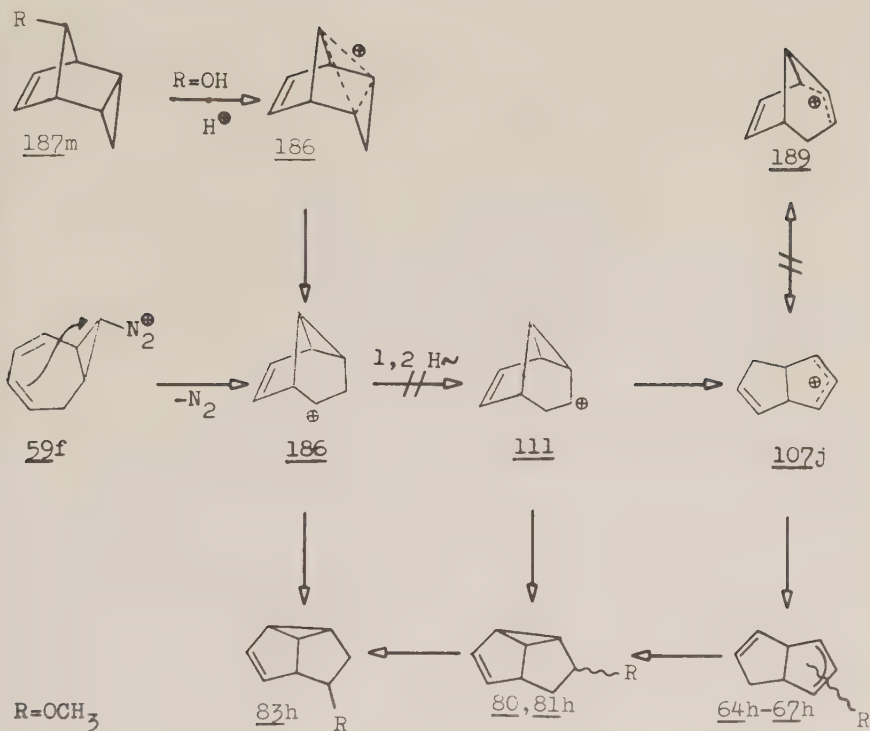


Der thermisch erlaubte Ringschluß eines cis,cis,trans-Cyclooctatrien-Derivats war bekannt^{207, 103}). In Analogie zu den Arbeiten von Reese et al. (siehe Schema VII) wurde deshalb eine Cyclobutenbildung schon bei Raumtemperatur (oder darunter) erwartet. Zu diesem Zeitpunkt war die genaue Konfiguration des cis,cis,trans-Cyclooctatriens 68h noch nicht bekannt. Es wurde vermutet, daß es ebenfalls aus 103j entstand (vgl. 3.4.).

8.2. 6- und 7-Methoxy-tricyclo[3.3.0.0.^{2,8}]oct-3-en (80h-83h)

Die tricyclischen Verbindungen 80h - 83h wurden dargestellt, um eine Beteiligung der 4-Doppelbindung an der N₂-Eliminierung von 59f zu überprüfen (Schema XXX). Da Derivate der Verbindung 187 über das Trishomocyclopropenylikation 186 ausschließlich zu endo-Derivaten 83j reagierten¹⁰⁴), hätte der Methyläther 83h unter den Desaminierungsprodukten sein können. Bei der Synthese entstand auch exo-Äther 82h (siehe 23.14.). Eine 1,2-Hydridverschiebung vom stabilen Kation 186 zu 111 ist unter den Desaminierungsbedingungen sehr unwahrscheinlich und wurde auch in der Solvolyse der gesättigten Tosylate 97, 98t nicht beobachtet¹⁰⁵). Mit Hilfe der Verbindungen 80h und 81h konnte festgestellt werden, daß die Homoallyl-Resonanzstruktur 189 keinen wesentlichen Anteil an der Produktbildung aus 107j hat.

Schema XXX



Bei den entsprechenden 3,4-Dihydroderivaten (aus 95, 96t)

besitzen alle möglichen Resonanzstrukturen annähernd gleiches Gewicht, so daß als Zwischenstufe der Solvolyse das Kation 188 formuliert wurde¹⁰⁶). Die entsprechende Struktur 190 ist in der Desaminierung von 79f (siehe

Schema XXII) wahrscheinlich nur Übergangszustand der Cyclo-



188



190

propylcarbinyl-Homoallyl-Umlagerungen^{68, 69)} und keine echte Zwischenstufe.

8.3. Versuche zur Darstellung von all cis-5-Methoxy-cycloocta-1,3,6-trien (177h)

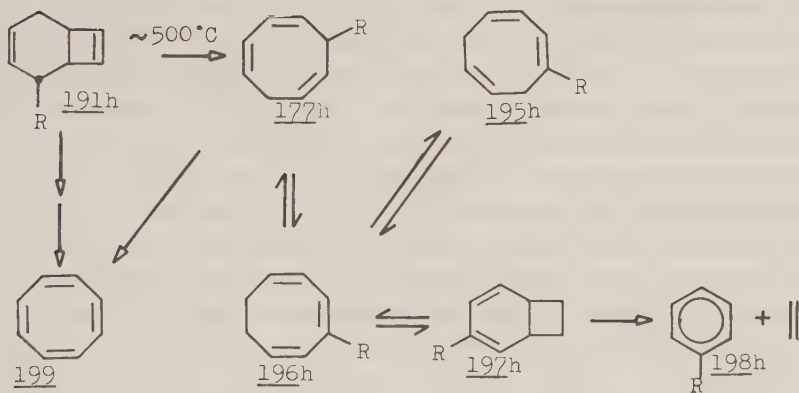
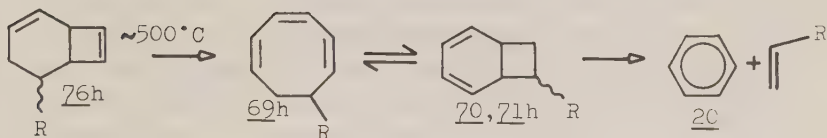
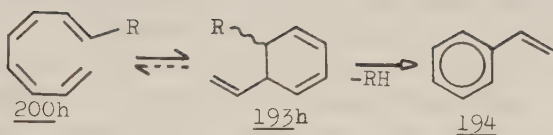
Eliminierung von Halogenwasserstoff mit starken Basen führt zu Olefinen. Auf diese Weise in Cycloocta-1,3-dien-Derivaten eine dritte nicht konjugierte Doppelbindung einzuführen blieb erfolglos. Es entstanden völlig konjugierte Verbindungen. Selbst Cycloocta-1,5-dien geht mit Kalium-t-butylat in DMSO in Cycloocta-1,3-dien über¹⁰⁷⁾.

Aus dem Cyclooctatetraen-Dianion wurden schon Cycloocta-1,3,6-triene hergestellt¹⁰⁸⁾. Dabei entstanden nur symmetrisch disubstituierte Derivate wie z.B. 99¹⁰⁹⁾ (siehe 12.1.1.). In einem Fall wurde ein Gleichgewicht des disubstituierten Cycloocta-1,3,6-triens mit dem cis-Bishomobenzol-Derivat gefunden¹¹⁰⁾. Elektrophile Additionen an Cyclooctatetraen, die über das Homotropylium-Kation verlaufen, lieferten ebenfalls 1,4-Addukte¹¹¹⁾. Notwendig ist ein bifunktionelles Elektrophil, so daß überbrückte Derivate mit Bicyclo[4.2.n.]-Struktur entstehen (z.B. 102, vgl. 12.1.1.). Erfolgsversprechender für die Synthese von monosubstituierten Cycloocta-1,3,6-trienen schien die Ringöffnung von Bicyclo[4.2.0.]octa-3,7-dien-Derivaten. Nach einigen Irrwegen (siehe 23.15.1.) gelang die Darstellung der Thermolysevorstufe aus dem "Cyclooctatetraendichlorid" durch Epoxidierung und Reduktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak (siehe 23.15.2.). Bei der Thermolyse der Methyläther 76h und 191h entstanden Benzol, Styrol und Anisol (siehe 23.15.2.3.).

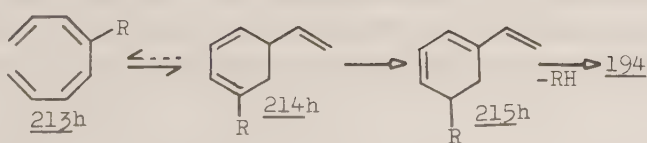
Das erwartete ringgeöffnete Produkt 177h konnte nicht isoliert werden. Als Zwischenstufe scheint die Bildung von Cyclooctatrienen jedoch möglich (siehe Schema XXXI).

Schema XXXI

h: $R = OCH_3$



$\text{20} + \text{194} + \dots$
 $(\sim 70\%) (\sim 20\%)$



Die Thermolyse des unsubstituierten Bicyclo[4.2.0.]oct-7-ens (41j) verläuft konrotatorisch zum cis,trans Cycloocta-1,3-dien (39j) und erfordert Temperaturen um 250°C ($E_a = 42,2 \text{ kcal/Mol}$)¹¹²). Das cis,trans Cycloocta-1,3-dien geht durch 1,5 H-Verschiebung in sein cis,cis Isomeres über. Ein ähnlicher Mechanismus wurde für 76j vorgeschlagen, das bei 180°C über cis,trans,cis-Cycloocta-1,3,5-trien isomerisiert (103, 112). Durch eine intramolekulare Diels-Alder-Reaktion wurde ein cis,trans,cis-Cycloocta-1,3,5-trien schon abgefangen¹¹³). Die weiter entfernte Doppelbindung in 191h hat keinen großen Einfluß auf die Aktivierungsenergie, da sie isoliert von der zu spaltenden Cyclobutenbindung ist. Im verbrückten Derivat 192 wurden Aktivierungsenergien von 40,5 (endo) und 44,2 kcal/Mol (exo) gemessen¹¹²). Der



192

mittlere Temperaturbereich lag um 220°C (endo) bzw. 270°C (exo). Da die Methoxygruppe in 2-Stellung die Ringöffnung ebenfalls nicht beeinflussen sollte, kann für 76h und 191h ein analoger Thermolysemechanismus mit ähnlichen Aktivierungsparametern angenommen werden. Die in Schema XXXI nicht aufgeführten cis,trans,cis-Cyclooctatriene können durch 1,5-H-Verschiebung die vier möglichen all-cis-Isomeren liefern. Alternativ ist, wie eingezeichnet, eine direkte disrotatorische Ringöffnung möglich. Für Cyclobuten liegt sie nur um ca. 12 kcal/Mol über der "erlaubten" Konrotation ($\sim 33 \text{ kcal/Mol}$)¹¹²).

1,5-H-Verschiebungen⁷⁴) wurden in Cyclooctatrienen schon ab ca. 100°C beobachtet¹¹⁴). Im unsubstituierten Grundkörper wurde dafür eine Aktivierungsenergie von 28,9 kcal/Mol gemessen¹¹⁵). Methoxygruppen beschleunigen die Reaktion⁷⁴), so daß sich unter den Bedingungen der Cyclobutenringöffnung zwischen den Cyclooctatrienen 69h, 177h, 195h und 196h ein

Gleichgewicht einstellen sollte (vgl. Lit. 116b). Versuche von Kirmse und Knöpfel¹¹⁷⁾ zeigten, daß ausgehend von 70, 71h die Enoläther die thermodynamisch begünstigten Produkte sind. Die thermische Cyclobutanspaltung, die irreversibel zu Benzol und Anisol führt, ist von den unsubstituierten Cyclooctatrienen oberhalb 225°C bekannt^{116 b)}. Auch die reversible elektrocyclische Ringöffnung von Cyclooctatrienen zu Octatetraenen (200) ist genau untersucht^{90 b)}. Die freien Aktivierungsenergien liegen für die verschiedenen 1,2-Dimethylderivate zwischen 20,2 und 25,1 kcal/Mol^{90 b)} und für das unsubstituierte Octatetraen bei 17 kcal/Mol (E_a !)¹¹⁸⁾. Der Temperaturbereich lag zwischen 10°C und 70°C. Im Gleichgewicht überwog immer die cyclische Verbindung (~90%). Die Methoxygruppe sollte in diesem Fall gegenüber der Methylgruppe beschleunigend wirken. Für R = H ließ sich das Vinylcyclohexadien 193 bzw. 214 isolieren, und auch 215 ist eine plausible Vorstufe des Styrols^{116 b)}. Elektronegative Substituenten in Allylposition von Cyclohexadienen werden leicht eliminiert, so daß stabilere Benzol-Derivate entstehen. Dafür gibt es Thermolyse-^{95, 97, 111)} und Solvolysebeispiele⁹⁶⁾.

Ein alternativer Mechanismus für die Bildung von Styrol und Benzol, der durch Methanoleliminierung aus Cyclooctatrienen (z.B. 177h, 69h oder 191h) über Cyclooctatetraen führt, erscheint weniger attraktiv, kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Bei der Pyrolyse von COT im Fließ-System erhielten Jones et al.¹¹⁹⁾ erst zwischen 500° und 600°C (Kontaktzeit 7,5 sec!) größere Anteile an Aromaten. Bei 540°C trat zu maximal 42% ein Dihydropentalen-Derivat auf, das in dieser Arbeit nicht gefunden wurde.

Obwohl der in Schema XXXI skizzierte Mechanismus durch Beispiele aus der Literatur belegt wird, muß er durch ausführliche Experimente weiter unterstützt werden. Die hier be-

schriebene Thermolyse ist präparativ nicht geeignet, Cyclo-octatrien-Derivate zu gewinnen.

9. Zusammenfassung

Kationische Umlagerungen:

Durch Desaminieren des Nitrosoharnstoffs 59e mit NaHCO_3 wurde erstmals ein bei Raumtemperatur stabiles cis,cis,trans-Cycloocta-1,3,6-trien-Derivat erhalten. Das zweite Hauptprodukt dieser Desaminierung, das ebenfalls bei der Silber(I) unterstützten Solvolyse der Bromide 59g und 61g auftrat, war ein Bicyclo[3.3.0.]octadien-Derivat. Solvolyse des endo Bromids 60g gab nur all cis 7-Methoxy-cycloocta-1,3,5-trien (69h). Desaminierung des einfach ungesättigten Nitrosoharnstoffs 37e gab zu 96% cis,trans-Cyclooctadien Verbindungen. In der Bicyclo[5.1.0.]octen-Reihe wurde Übereinstimmung der Desaminierung mit den Solvolyseergebnissen von Reese et al. festgestellt (siehe Schema XX).

Im Bicyclo[5.1.0.]octa-2,4-dien-System wurde als gemeinsame Zwischenstufe aller Hauptprodukte ein cis,trans-Allylkation (108j) sichergestellt. Literaturbeispiele und D-Einbau-Experimente belegten sein Verhalten und seine Bildung aus dem trans,trans-Allylkation 103j durch Rotation um eine Allylbindung (siehe Schema X). Eine Doppelbindungsbeteiligung zu tricyclischen Verbindungen wurde nicht gefunden.

Bei den Bromiden der Bicyclo[5.1.0.]octan-Reihe wurde ein Bruch der Solvolysereaktivität bei den zweifach ungesättigten Verbindungen 59g und 60g festgestellt: exo-Bromide reagierten langsamer als endo-Bromide. Hierin zeigte sich eine Analogie zum Bicyclo[3.1.0.]hexan-System, die sich jedoch in den kationischen Zwischenstufen und Produkten nicht wiederfand.

Carben-Umlagerungen:

Durch Desaminieren der Nitrosoharnstoffe 37e und 59e mit Natriummethylat entstanden Bicyclo[3.2.1.]octen- bzw. octadien-Derivate mit einheitlicher Stereochemie. Eine Umlagerung der intermediären Diazoverbindungen konnte ausgeschlossen werden. Das zum Kation unterschiedliche Verhalten ließ sich nur mit einer 1,3-Carben-Umlagerung des Cyclopropylidens (Skattebøl-Umlagerung) und anschließender Protonierung des "foiled methylene" erklären (siehe Schema XV). Literaturbeispiele wurden zur Erklärung herangezogen. Weitere Untersuchungen sind nötig, um den hier skizzierten Mechanismus der Skattebøl-Umlagerung zu festigen.

EXPERIMENTELLER TEIL

10. Geräte und Betriebsbedingungen

10.1. Analytische Gaschromatographie

Gerät: Perkin-Elmer F 20

Trärgas: Stickstoff

Eingangsdruck: 1,5 - 2,2 kp cm⁻²

Nebenfluß: 150 - 200 ml/min

Durchfluß: ca. 1 ml/min

Detektor: Flammionisationsdetektor

Teilverhältnis: 1:150 bis 1:200

Säulentemperatur: 70°C - 150°C

Injektortemperatur: 120°C - 200°C

Säulen: Stahlkapillarsäulen, Durchmesser 0.25 mm

10G10	25 m	Silikonöl DC 200
10G3	25 m	Polypropylenklykol
25mCW+KOH	25 m	Carbowax + Kaliumhydroxid
50mCW+KOH	50 m	Carbowax + Kaliumhydroxid
12G3	50 m	Polypropylenklykol
12G10	50 m	Silikonöl DC 200
50m APL	50 m	Apiezonfett L

10.2. Präparative Gaschromatographie (PGC)

Gerät: Varian Aerograph 90-P

Trärgas: Helium

Eingangsdruck: 0.5 - 2.5 kp cm⁻²

Durchfluß: 100 ml/min

Detektor: Wärmeleitfähigkeitsdetektor

Injektortemperatur: 50°C über der angegebenen Säulentemperatur

Säulen: 6 m und 2 m gepackte Aluminium- oder Stahlsäulen

Durchmesser 8 mm bzw. 6 mm

Abkürzungen der Säulenmaterialien:

20% CW	20% Carbowax auf Chromosorb W
20% CW+KOH	20% Carbowax + KOH auf Chromosorb W
20% QF-1	20% Fluorsilikonöl auf Chromosorb W
20% SE 52	20% Silikonöl auf Chromosorb W
20% M-18-01	20% Dimethyloleylamid auf Chromosorb W
20% FFAP	20% Carbowax-20M + 2-Nitroterephthalat auf Chromosorb W

10.3. Auswertung der Chromatogramme

Die relativen Peakflächen werden nach der Methode Höhe x Halbwertsbreite ermittelt. Teilweise wird ein Integrator der Firma Hewlett Packard (Modell 3370/1B) benutzt.

10.4. Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Bedingungen siehe Abschnitt 19.1.

10.5. Infrarot-Spektroskopie (IR)

Die IR-Spektren werden mit einem Perkin-Elmer 257 Gittergerät aufgenommen.

10.6. ^1H -Kernresonanz-Spektroskopie (PMR)

Die PMR-Spektren werden mit den 60 MHz Geräten Varian A-60D und Varian T-60 aufgenommen. Als innerer Standard dient Tetramethylsilan (TMS). Doppelresonanzversuche werden am Varian T-60 und am Varian NV-14 vorgenommen.

10.7. ^{13}C -Kernresonanz-Spektroskopie (CMR)

Die CMR-Spektren werden auf dem Fourier-Gerät WH-90 der Fa. Bruker bei 22,63 MHz aufgenommen.

10.8. Massenspektroskopie (MS)

Gerät: Varian Mat CH5

GC-MS-Kopplung: Perkin-Elmer F 20 GE und Varian Mat CH7

10.9. Schmelzpunktsbestimmung (Schmp.)

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Sie werden mit einem Schmelzpunktsapparat der Firma Tottoli oder mit einem Koffler Heiztisch mit Mikroskop bestimmt (Fa. Reichert, Wien).

10.10. Elementaranalysen

Die Elementaranalysen werden vom Mikroanalytischen Labor I. Beetz, Kronach ausgeführt. Sauerstoff wird nicht bestimmt. Sein Anteil ergibt sich aus der Differenz zu 100%.

10.11. Brechungsindex (n_D)

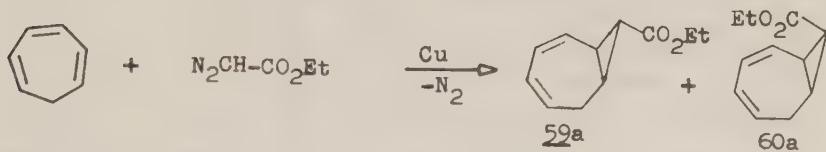
Die Brechungsindizes werden mit dem Refraktometer "Opton" der Fa. Zeiss gemessen

10.12. Belichtung

Die Belichtung (siehe 23.13.1.) erfolgt in dem Photoreaktor "Rayonet" der Fa. "The Southern New England Ultraviolet Company". Andere Bedingungen werden bei den jeweiligen Versuchen beschrieben.

11. Darstellung von exo N-Nitroso-N-(bicyclo[5.1.0.]octa-2,4-dien-8-yl)-harnstoff (59e)

11.1. Bicyclo[5.1.0.]octa-2,4-dien-8-ylcarbonsäureäthylester (59a)^{28,122)}



Zu einer auf 75 - 80°C erhitzten Mischung von 250 ml (222 g = 2.5 Mol) frisch destilliertem Cyclohepta-1,3,5-trien und 12 g Kupferpulver tropft man unter Rühren während 3 - 4 Stunden eine Lösung von 68 g (0.596 Mol) Diazoessigsäureäthylester¹²⁰⁾ in 105 ml (93 g = 1 Mol) Cyclohepta-1,3,5-trien. Nach Ende des Zutropfens wird bis zum Abklingen der Stickstoffentwicklung (ca. 20 Minuten) nachgerührt, abgekühlt und der Katalysator durch Filtrieren zurückgewonnen. Nach Abdestillieren des überschüssigen Cyclohepta-1,3,5-triens (Kp. 38°C/45 Torr) wird das zurückbleibende, rotbraune Öl über eine 30 cm Vigreuxkolonne i. V. fraktioniert (Kp. 60° - 63°C/ 0,15 Torr).

$$n_D^{20,5} = 1,5058$$

Ausbeute: 63,5 g = 60% d. Th.

GC (F20, 50 m CW + KOH, 150°C)

Verbindung	t_R (min)	%
<u>59a</u>	25,4	86
<u>60a</u>	27,5	14

IR (Film): 3020/2980/2940/2910/2840/1720/1440/1430/1370/1315/

1295/1175/1100/1020/1005/860/720/675 cm^{-1}
 (Lit.²⁸⁾ $\nu_{\text{C=O}} = 1720 \text{ cm}^{-1}$)

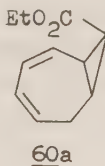
PMR (CCl_4):

$\delta(\text{ppm})$	Signalform	Zuordnung	Anzahl
6,3-5,5	m(breit)	$\text{H}_2, \text{H}_3, \text{H}_4, \text{H}_5$	4
4,3-3,8	q($J=7\text{Hz}$)	$-\text{O}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_3$	2
2,9-1,5	m(breit)	$\text{H}_1, \text{H}_6, \text{H}_7, \text{H}_8$	8
1,4-1,0	t($J=7\text{Hz}$)	$-\text{O}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_3}$	

Bei der Verseifung (siehe 11.2.) der exo/endo-isomeren Ester 59, 60a reagiert endo-Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien-8-ylcarbonsäureäthylester langsamer, so daß er durch Ätherextraktion leicht vom Kaliumsalz der exo-Carbonsäure 59b abgetrennt werden kann. Von 60a werden folgende Spektren aufgenommen.

GC (F20, 12 G 10, 150°C) $t_R = 18,8 \text{ min}$

Reinheit: ca. 90%



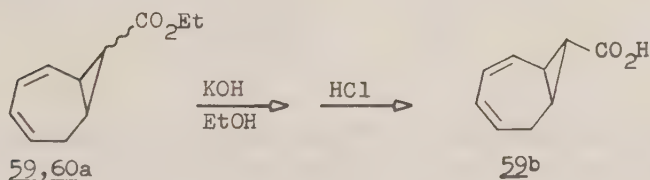
IR (Film): 3010/2970/2930/2900/2865/1715/1600/1435/1410/
 1375/1350/1300/1150/1090/995/860/815/790/755/
 660 cm^{-1}

PMR (CCl_4):

$\delta(\text{ppm})$	Signalform	Zuordnung	Anzahl
6,4-5,7	m(breit)	$\text{H}_2, \text{H}_3, \text{H}_4, \text{H}_5$	4
4,08	q($J=7,1\text{Hz}$)	$-\text{O}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_3$	2
3,2-2,55	m(breit)	$\text{H}_1, \text{H}_6, \text{H}_7, \text{H}_8$	1
2,4-1,0	m(breit)		7
1,22	t($J=7,1\text{Hz}$)	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	

Hydrieren (10% Pd/C, Et_2O , 25°C) von 60a führt zu einem gesättigten Ester (IR (Film): $\nu_{\text{C=O}} = 1715\text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{\text{C-O}} = 1150\text{ cm}^{-1}$), der nicht näher charakterisiert wird. Die gaschromatographische Analyse (F 20, 12 G 3, 150°C , $t_R = 21,6\text{ min}$) weist ihn als einheitliches Produkt aus.

11.2. Exo-Bicyclo[5.1.0.]octa-2,4-dien-8-ylcarbonsäure (59b)²⁸⁾



63,5 g (0,397 Mol) 59, 60a werden in 440 ml 7%iger alkoholischer Kalilauge über Nacht (ca. 16 Stunden) bei Raumtemperatur gerührt (zur Methode vgl. Lit. 10).

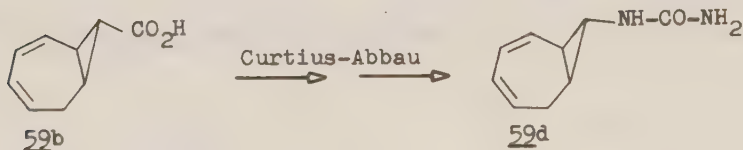
Am Rotationsverdampfer wird der größte Teil des Äthanol abgezogen und der Rückstand mit 150 ml Wasser verdünnt. Die braune wässrige Lösung wird mit Äther (3x) extrahiert und unter Eiskühlung mit konzentrierter **Salzsäure** versetzt, bis die Lösung deutlich sauer reagiert ($\text{pH } 1$). Die ausgefallene Säure wird 6 - 7 mal Mit Äther extrahiert und nach Abrotieren

des Lösungsmittels in Methanol aufgenommen. Ca. eine Stunde wird mit wenig Aktivkohle gerührt, sorgfältig filtriert und aus Methanol/Wasser Gemischen umkristallisiert. Man erhält weiße, büschelförmige Nadeln vom Schmelzpunkt 99 - 100°C (Lit.²⁸⁾ 96° - 98°C).

Ausbeute: 38,4 g = 71% d. Th. (Lit.²⁸⁾ 88% d. Th.)

IR (KBr): 3020/3600-2100/1670/1600/1450/1525/1385/1300/1225/
1000/ 965/950/870/805/745/715/705/680 cm⁻¹
Lit.²⁸⁾ $\nu_{C=O}$ = 1675 cm⁻¹)

11.3. Exo-Bicyclo[5.1.0.]octa-2,4-dien-8-ylharnstoff (59d)
29,121)



In einem 1 l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Innenthermometer werden 12 g (0,08 Mol) 59b in 14 ml Wasser suspendiert und ca. 70 ml Aceton hinzugefügt, bis die Lösung bei null Grad Innentemperatur homogen wird. Unter Kühlung (Eis/Methanol-Kältemischung) werden 9,4 g (0,093 Mol) Triäthylamin in 150 ml Aceton vorsichtig zugetropft. Dann wird eine Lösung von 11,5 g (0,107 Mol) Chlorameisensäure-äthylester in 41 ml Aceton unter Rühren und Kühlen zugegeben. Nach weiterem halbstündigem Rühren bei 0°C wird 8 g (0,123 Mol) Natriumazid in 28 ml Wasser langsam in die Lösung getropft und das Ganze noch eine Stunde bei 0°C gerührt. Danach wird die Reaktionslösung in Eiswasser geschüttet, mit Toluol mehrere Male extrahiert, die organischen Phasen einmal

mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtrieren und Abrotieren des Acetons läßt man die Toluollösung in einen 1 l-Dreihalskolben tropfen, der, mit KPG-Rührer und Rückflußkühler versehen, im Ölbad auf 110°C erhitzt wird. Während des Zutropfens soll die Lösung kochen. Ein Blasen-zähler zeigt das Ende der Stickstoffentwicklung an. Man kühlt die Lösung ab und leitet bei 0°C Außentemperatur (Eiswasser) trockenes Ammoniak (über NaOH) ein. Die ausgefallenen Harnstoffflocken werden abgesaugt. Beim Einengen der Mutterlauge fällt nochmals wenig Harnstoff aus, der mit dem ersten Niederschlag vereint und mit wenig Toluol gewaschen wird. Trocknen und Umkristallisieren aus Essigester gibt 9,2 g (70% d. Th.) 59d vom Schmelzpunkt 135° - 136°C (Lit. 29) 124° - 125°C).

Elementaranalyse: $C_9H_{12}N_2O$

MG 164,20

%	berechnet	gefunden
C	65,83	65,79
H	7,37	7,46
N	17,06	17,02

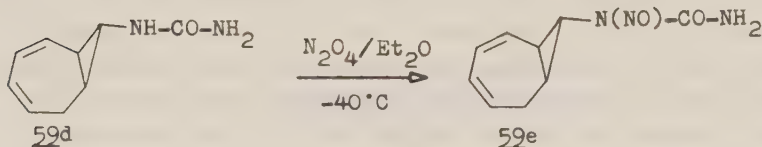
IR (KBr): 3425/3300/3095/3040/3005/2980/2940/2905/2860/1640/
1540/1440/1360/1285/1195/1180/1110/1075/930/915/
830/805/795/780/730/695/650 cm^{-1}

PMR (CD_3OD):

δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
6,4-6,0	q(breit)	H_2, H_3, H_4, H_5	1
5,8-5,4	2m(breit)		3
3,0	t($J=7Hz$)	H_8	1
2,5	m(breit)	H_6	2
2,0-1,6	m(breit)	H_1	1
1,4-1,1	m(breit)	H_7	1

Die N-H Protonen werden gegen Deuterium ausgetauscht und erscheinen deshalb in der O-H Bande des Lösungsmittels.

11.4. Exo-N-Nitroso-N-(bicyclo[5.1.0.]octa-2,4-dien-8yl)harnstoff (59e)



Eine Aufschlammung von 1968 mg (12 m Mol) 59d und 4 g (49 m Mol) wasserfreiem Natriumacetat in 80 ml trockenem Äther wird mit Aceton/Trockeneis auf ca. -45°C gekühlt. In 10 - 20 Minuten wird 0,78 ml = 1130 mg (12,3 m Mol) frisch destilliertes Distickstofftetroxid in 50 ml absolutem Äther unter starkem Rühren zugetropft. Die Temperatur soll dabei nicht über -35°C steigen. Die Lösung färbt sich kräftig gelb bis orange. Nach beendetem Zutropfen wird langsam auf -30° bis -25°C erwärmt, ca. 10 Minuten nachgerührt und dann rasch abgesaugt. Der Niederschlag wird mit Äther ausgewaschen (4x). Die noch kalte Ätherlösung wird mit 50 ml kalter gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und zweimal mit Eiswasser nachgewaschen. Die gelbe Ätherlösung wird unter Kühlung mit Magnesiumsulfat getrocknet (Dauer ca. 1 Std.). Filtrieren und Abrotieren des Äthers geben maximal 1,8 g (77% d. Th.) 59e, das trotz leichter Rotfärbung ohne weitere Reinigung für Desaminierungen eingesetzt werden kann.

Für analytische Zwecke kann der Nitrosoharnstoff 59e folgendermaßen gereinigt werden:

Die mit Magnesiumsulfat getrocknete Ätherlösung wird mit der vierfachen Menge Pentan versetzt (Trübung) und auf -70°C ab-

gekühlt. Der jetzt ausgefallene orangefarbene Niederschlag wird in einem Umkehrfilter abgesaugt. (Diese Fraktion gibt bei der getrennten Desaminierung die gleichen Produkte). Die klare, grünliche Mutterlauge wird am Rotationsverdampfer eingengt, wobei gelbgrüner Nitrosoharnstoff 59e ausfällt. Er wird abgesaugt und ein bis zweimal mit Pentan gewaschen. Eine korrekte Elementaranalyse konnte noch nicht erzielt werden. Die Struktur geht aus den Spektren und Reaktionen eindeutig hervor.

IR (KBr): 3400/3320/3250/3175/3010/2940/2840/1700/1610/1590/
1510/1395/1300/1240/1220/1130/1060/935/880/855/835/
790/775/710/685/660 cm^{-1}

PMR (CDCl_3):

$\delta(\text{ppm})$	Signalform	Zuordnung	Anzahl
6,8-6,0	m(breit)	$\text{H}_2, \text{H}_3, \text{H}_4, \text{H}_5$	2
7,7	m(breit)		2
2,9-2,4	m(breit)	H_6	2
2,4-1,6	m(breit)	$\text{H}_1, \text{H}_7, \text{H}_8, \text{N-H}$	5
1,6-0,8	m(breit)		

12. Desaminierungen von *exo*-N-Nitroso-N-(bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien-8-yl)harnstoff (59e)

12.1. Desaminierung mit Natriumformiat, Natriumhydrogencarbonat und Natriumcarbonat in Methanol

Methode:

Der Nitrosoharnstoff 59e wird in der gerade ausreichenden Menge Methanol gelöst und unter gutem Rühren zu einer Suspension der Base (fünffacher Überschuß) in 20 - 30 ml Methanol getropft. Mit einem Azotometer wird die Stickstoffent-

wicklung kontrolliert. Im allgemeinen ist die Gasentwicklung nach 2 - 4 Stunden (Na_2CO_3 schneller als NaHCO_3 , schneller als NaHCO_2 , vgl. Lit. 10) beendet, woraufhin die Lösung mit 150 ml Wasser verdünnt wird. Extraktion mit Äther (5x), Waschen mit Wasser und Trocknen mit Magnesiumsulfat liefert nach vorsichtigem Einengen die Produktlösung, die für nachfolgende Analysen verwandt wird.

Bei präparativen Ansätzen wird etwas stärker eingengt (20 cm Vigreuxkolonne) und vor PGC Trennungen i. V. kurzwegdestilliert.

Produktaufklärung:

Die gaschromatographische Analyse zeigt bei allen drei Basen die gleichen Hauptprodukte. Der Anteil der Nebenprodukte, der wegen Überlappung einiger peaks nicht genau bestimmt werden kann, ist etwas unterschiedlich. Die unter den gaschromatographischen Bedingungen eintretende Valenzisomerisierung $69\text{h} \rightleftharpoons 70$, 71h macht sich ebenfalls störend bemerkbar (vgl. die GC-Abbildung 24.1.). Für die folgenden Untersuchungen wird die Desaminierung mit Natriumhydrogencarbonat stellvertretend für die Reihe der schwachen Basen ausgewählt.

Desaminierungsbedingungen: $\text{NaHCO}_3/\text{CH}_3\text{OH}/25^\circ\text{C}$
GC (F 20, 10 G 10, 70°C) (siehe Abb. 24.1.)

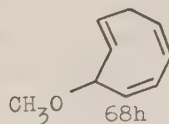
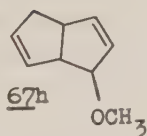
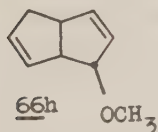
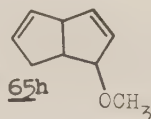
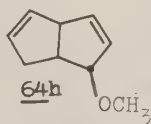
Verbindung	$t_R(\text{min})$	%	Bemerkung
<u>64,65h</u>	13,4	12	} Überlappung der sehr breiten peaks, deshalb ungenaue Integration
<u>66,67h</u>	13,8	17	
<u>69,70,71h</u>	14,5	7	
?	14,9	1	
?	16,4	3,5	
<u>59h</u>	18,9	1,5	
<u>68h</u>	23,4	58	

Olefine entstehen nicht. Die Gesamtausbeute wird mit 1-Phenyl-3-methoxy-propan als Standard zu 30% d. Th. bestimmt.

Die Hauptprodukte 64h - 67h und 68h werden durch PGC in reiner Form isoliert (Spektren siehe unten).

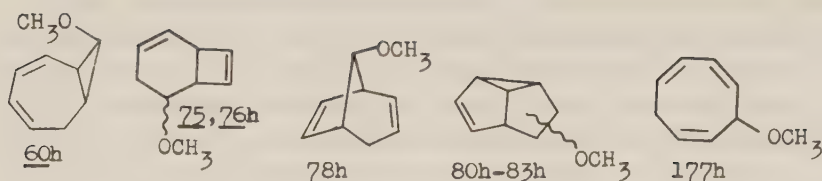
GC (90-P, 6 m 20% QF-1, 110°C, 90-P, 2 m 20% M-18-01, 100°C)

Verbindung	t_R (min)	
	QF-1	M-18-01
<u>64h-67h</u>	34	21
<u>68h</u>	54	49



Die zwischen 64h - 67h und 68h liegenden Nebenprodukte können nicht getrennt werden. Sie verändern sich teilweise unter den Bedingungen der PGC. Die Äther 69h und 59h werden durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen authentischer Proben (siehe 23.1. und 23.16.) identifiziert. Die Verbindungen 64, 65h und 66, 67h werden als nicht trennbares Gemisch auf unabhängigem Weg synthetisiert (vgl. 23.4.) und weisen identische physikalische Eigenschaften (IR, PMR, GC) mit dem aus der Desaminierung von 59e isolierten Material auf. Der Methyläther 68h wird spektroskopisch und durch Folgereaktionen identifiziert (Isomerisierung mit Jod $\rightarrow$ Hydrierung).

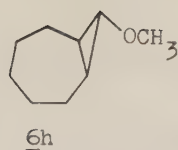
Nicht vorhanden sind die Verbindungen 60h (23.16.), 75, 76h (23.7.), 177h (12.1.1.), 78h (12.6.) und 80h - 83h (23.14.).



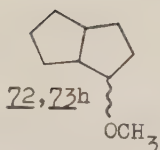
Ein weiterer Strukturbeweis ist die Hydrierung der rohen Desaminierungslösung mit Platindioxid in Äther. Die gesättigten Produkte werden durch Vergleich der Retentionszeiten (Mischinjektion) mit denen authentischer Proben identifiziert. Zusätzlich wird exo 2-Methoxy-bicyclo[3.3.0.]octan (72h) durch PGC isoliert. Seine IR- und Massenspektren sind mit denen einer auf unabhängigem Weg dargestellten Probe (siehe 23.6.) identisch.



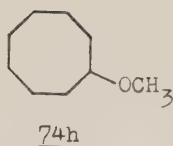
GC(F20, 12G3, 80°C)			GC(F20, 50mCW+KOH, 80°C)	
Verbindung	t _R (min)	%	t _R (min)	%
<u>73h</u>	30,1	3	18,8	3
<u>72h</u>	30,6	23	19,4	26
	32,4	4	20,5	4
<u>84, 85h</u>	34,5	6	21,5	5,5
<u>6h</u>	36,2	2	22,8	1,5
?	37,3	7	24,8	7
?	39,9	1	-	-
<u>74h</u>	43,1	54	25,3	53



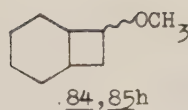
(23.16.)



(23.5.+23.6.)

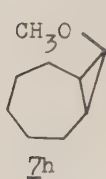


(23.3.)

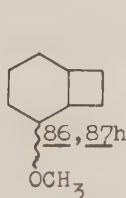


(23.2.)

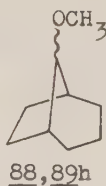
Unter den hydrierten Desaminierungsprodukten sind folgende Verbindungen gaschromatographisch nicht nachweisbar:



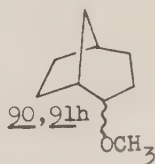
(23.16.)



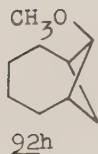
(23.2.)



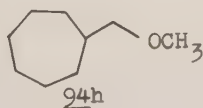
(23.10.+23.11.)



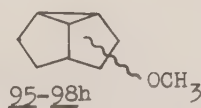
(23.16.)



(23.13.)



(23.12.)



(23.14.3.)

Die Desaminierung mit Natriumhydrogencarbonat in siedendem Methanol führt teilweise zu einem Wechsel im Mechanismus (vgl. 12.6.). Neben einem höheren Anteil an unbekannten Nebenprodukten entsteht auch der Äther 78h.

Desaminierungsbedingungen: $\text{NaHCO}_3/\text{CH}_3\text{OH}/70^\circ\text{C}$
GC (F 20, 10 G 10, 70°C)

Verbindung	$t_R(\text{min})$	%	Bemerkung
<u>78h</u>	14,0	13	
<u>64h-67h</u>	15,9/16,3	30	
<u>69h-71h</u>	17,2	7	In diesem Bereich starke Überlappung der peaks
?	17,8	4	
?	18,5	~3	
?	19,5	6	
<u>59h</u>	22,4	2	
<u>68h</u>	28,1	35	

12.1.1. Spektren und Reaktionen des cis,cis,trans- und all
cis-5-Methoxy-cycloocta-1,3,6-triens (68h und 177h)

Spektren des cis,cis,trans 5-Methoxy-cycloocta-1,3,6-triens
(68h)

IR (Film): 2995/2925/2890/2820/1650/1605/1585/1425/1350/
1295/1190/1165/1120/1100/1070/970/885/775/650 cm^{-1}
(Abb. 24.2.)

Interpretation¹²⁴⁾:

Die Bande bei 970 cm^{-1} ist charakteristisch für trans-substituierte Doppelbindungen. Sie erscheint in allen trans-Cycloocten-Derivaten^{13, 148e)}. Durch Vergleich mit trans-Cycloocten ($\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1652 \text{ cm}^{-1}$ ¹⁹⁴⁾) kann die Bande bei 1650 cm^{-1} der C=C Valenzschwingung der trans-Doppelbindung zugeordnet werden. Andere wichtige Banden werden folgenden funktionellen Gruppen zugeordnet:

2995 cm^{-1}	olefinisches C-H
2925, 2890 cm^{-1}	aliphatisches C-H
2820 cm^{-1}	Methoxygruppe (C-H)

1605, 1585 cm^{-1}	gespannte cis-Doppelbindungen (C=C)
1100 cm^{-1}	Äther (C-O)
775, 650 cm^{-1}	cis-Doppelbindung (C-H)

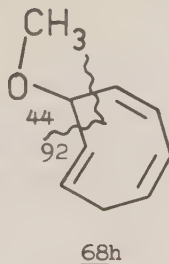
Massenspektrum:

m/e	36	39	42	44	50	51	52	53	55	58	65	71
%	38	25	8	100	8	20	8	10	9	14	19	19

m/e	77	79	80	92	94	104	105	106	121	135	136
%	63	35	22	63	9	33	63	26	18	8	10

Interpretation:

136 = Molekülion ($\text{M}^{\oplus}$)	=	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$
121 = $\text{M}^{\oplus}-[\text{CH}_3\cdot]$	=	$\text{C}_8\text{H}_9\text{O}$
105 = $\text{M}^{\oplus}-[\cdot\text{OCH}_3]$	=	C_8H_9
104 = $\text{M}^{\oplus}-[\text{CH}_3\text{-OH}]$	=	C_8H_8
92 = $\text{M}^{\oplus}-[\text{CH-OCH}_3]$	=	C_7H_8
79 = 105- $[\text{CH}\equiv\text{CH}]$	=	C_6H_7
77 = 105- $[\text{CH}_2=\text{CH}_2]$	=	C_6H_5
51 = 77- $[\text{CH}\equiv\text{CH}]$	=	C_4H_3
44 = $\text{CHO}^{\oplus}\text{CH}_3$	=	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$
39 = $\text{CH}\equiv\text{C-CH}_2^{\oplus}$	=	C_3H_3



Neben der für Methyläther üblichen Abspaltung von $\text{CH}_3\cdot$, $\cdot\text{OCH}_3$ und Methanol findet man als Hauptspaltung den Zerfall in die Fragmente 44 und 92 (siehe nebenstehende Formel). Aus 92 leiten sich durch sukzessive Abspaltung von Acetylen weitere Ionen ab.

Elementaranalyse: $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$

MG 136, 19

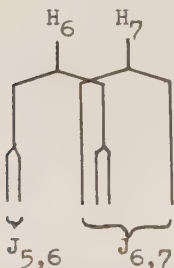
%	berechnet	gefunden
C	79,37	79,46
H	8,88	8,78

PMR ($\text{CDCl}_3/\text{CCl}_4$) (Abb. 24.3.):

$\delta(\text{ppm})$	Signalform	Zuordnung	Anzahl	Doppelresonanz
6,4-5,9	m(breit)	$\text{H}_1, \text{H}_2, \text{H}_3, \text{H}_4, \text{H}_6, \text{H}_7$	2	d, d ($J=2,5/16\text{Hz}$) und d ($J=16\text{Hz}$)
5,9-5,4	m(breit)		4	wenig verändert
4,48	m(breit)	H_5	1	-
3,38	s	$-\text{OCH}_3$	3	-
3,05-2,7	m(breit)	H_8	2	eingestrahlt

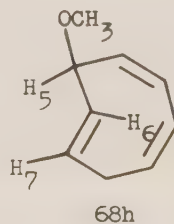
Doppelresonanz-Experiment mit 68h:

Mit einer Feldstärke von 50 - 54 dB wird im Bereich der Allylprotonen (~ 160 Hz von TMS) eine zweite Frequenz eingestrahlt. Die größte Veränderung im PMR-Spektrum zeigen die Vinylprotonen bei tiefem Feld (6,4 - 5,9 ppm). Man kann diesem Teil des Spektrums (siehe Tabelle Doppelresonanz) folgendes Aufspaltungsmuster zu Grunde legen (vgl. dazu $J_{\text{trans}} = 16$ Hz in trans-Cycloocten¹⁹⁴) und $J(\text{H}_2-\text{H}_3') = 4,5$ Hz entsprechend $J_{6,7}$ bzw. $J_{5,6}$):



$$J_{5,6} = 2,5 \text{ Hz}$$

$$J_{6,7} = 16 \text{ Hz}$$



Bei dieser Zuordnung müssen folgende Unsicherheiten berücksichtigt werden:

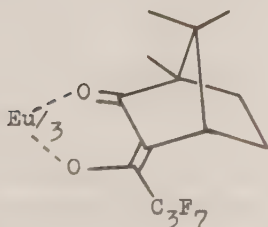
1. Die Allylprotonen (H_8) können nicht genau im Zentrum getroffen werden (= unvollständige Sättigung von H_8), da sie ein breites Multipllett bilden. Daraus resultiert eine unvollständige Entkopplung im Vinylbereich.

2. Die Signale der Vinylprotonen (H_1-H_4, H_6H_7) überlagern sich teilweise und erschweren so die Linienzuordnung.

Ein "Auseinanderziehen" der Protonensignale mit einem paramagnetischen Verschiebungsreagenz¹²⁵⁾ ($Eu(fod)_3$) bringt keinen ausreichenden Erfolg. Im Vinylbereich (6,4 - 5,4 ppm) tritt lediglich eine Änderung der Intensitäten von 2:4 nach 3:3 ein. Da 68h nicht beständig gegenüber $Eu(fod)_3$ ist und langsam polymerisiert, wird nach etwa 20 Minuten die Signalintensität für ein Entkopplungsexperiment zu gering.

"Optishift"-Experiment mit 68h:

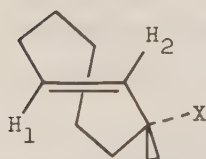
Versetzt man eine Lösung von 68h in Deuterochloroform mit Tris(3-heptafluorbutyryl-d-camphorat)Europium(III)¹²⁶⁾ (Eu -Optishift II der Firma Willow Brook Laboratories, Waukesha, Wisconsin, USA), so spaltet das PMR-Signal der Methoxygruppe zu einem Dublett auf. Fügt man danach einige Körnchen Jod hinzu, so verschwindet die Aufspaltung und es tritt das durch Eu -Optishift II verschobene PMR-Spektrum von all cis-5-Methoxy-cycloocta-1,3,6-trien (177h) auf (siehe unten).



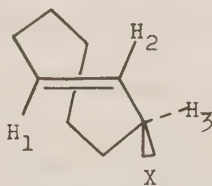
Eu -Optishift II

Interpretation der PMR-Spektren:

Die Aufspaltung von PMR-Signalen durch optisch aktive, sowie ihr Ausbleiben bei racemischen Zusätzen kann zum Nachweis der Chiralität des Substrats dienen^{126a)}. Da in dem "Optishift"-Experiment nur zwei anstatt vier verschiedene Methoxygruppen zu sehen sind, kann als sicher gelten, daß bei der Desaminierung von 59e nur eines der beiden möglichen diastereomeren trans-Produkte gebildet wird. Vergleich des PMR-Spektrums mit dem verschiedener 3-substituierter-trans-Cycloocten-Derivate^{148e)} gibt Auskunft über die Konfiguration von 68h.



10(2 RS, 3 RS)



10(2 RS, 3 SR)

$J_{2,3}$ (Hz)	X
10,0	H
9,1	OH
9,0	OCH ₃
8,4	OAc

$J_{2,3}$ (Hz)	X
4,5	H
2,0	OH
2,1	OCH ₃
?	OAc

Die kleine (2,5 Hz) vicinale vinyl-allyl-Kopplungskonstante, die in charakteristischer Weise vom Diederwinkel zwischen H₂ und H₃ abhängt¹⁹⁴⁾, beweist, daß 68h die Konfiguration 5 RS, 6 RS zukommt (entsprechend 10 (2 RS, 3 SR)). Die Substitution an C₅ erfolgt unter Retention! (siehe Schema XIV).

CMR (CDCl₃):

4096 Durchläufe

Sweep width 4000 Hz

δ (ppm) ^{c)}	Zuordnung ^{a)}	Intensität	Signalform ^{b)}
142,2	C ₆ , C ₇	2	d
137,6	C ₂ , C ₃	1	d
132,7		1	d
126,2		1	d
125,2	C ₁ , C ₄	1	d
80,3	C ₅	1	d
56,7	-OCH ₃	1	q
34,5	C ₈	1	t

a) Die Zuordnung der sp²-hybridisierten Kohlenstoffatome ist lediglich eine Vermutung. In der Literatur existieren nur wenig Vergleichsdaten (siehe Lit. 109, 196). Die Zuordnung der übrigen C-Atome wird durch die chemische Verschiebung¹²⁷⁾ und das "off resonance" Spektrum gesichert.

b) Signalform im "off resonance" Spektrum. Im Protonenbreitbandentkoppelten Spektrum erscheint jeweils ein Singulett.

c) Bei einer sweep width von 6000 Hz und 13000 Durchläufen weichen die chemischen Verschiebungen um 0,2 bis 0,7 ppm nach höherem Feld ab.

Interpretation des ¹³C-Spektrums:

Whitham¹⁹⁴⁾ kommt bei der Analyse der ¹³C-H-Kopplungskonstanten in trans-Cycloocten (10j) zu dem Schluß, daß die Doppelbindung verdrillt ist und unter Torsionsspannung leidet. Die Folge ist eine leichte Umhybridisierung der Doppelbindungs- π -

Orbitale, die auf diese Weise mehr s-Charakter erhalten. Die für die ^{13}C -H-Kopplungskonstante entscheidende C-H-Bindung wird dadurch geschwächt (= weniger s-Charakter), was zu einem relativ kleinen Wert von 151 Hz führt. Durch Analyse und Korrelation der ^{13}C -Verschiebung verdrehter π -Systeme mit ihrer Hydrierwärme kommt Loeffler¹⁹⁵⁾ zum gleichen Schluß. Die auf einer Seite sp^3 -artig erweiterten π -Orbitale sind neben der rückseitigen Abschirmung durch die Methylengruppen ein Grund für die erhöhte Reaktivität und die beobachtete syn-Stereospezifität der Addition an trans-Cycloocten¹⁹⁴⁾.

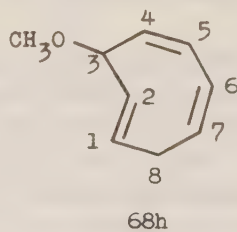
Ein Gegenüberstellen der ^{13}C -Verschiebung des cis (34j) und des trans-Cyclooctens (10j)¹⁹⁵⁾ mit der von 68h und 177h macht den Trend beim Übergang von gespannter zu ungespannter Doppelbindung deutlich:

	C_1, C_2	C_3, C_8	C_4, C_7	C_5, C_6
10j (trans) ^{c)}	133,1 ^{a)}	34,6	34,6	29,0
34j (cis)	128,9	28,9	25,9	25,1
68h (trans)	142,2	34,5(80,3)	- ^{b)}	-
177h (cis)	129,6-125,6	28,0(78,3)	-	-

a) ^{13}C -Verschiebung in ppm von TMS

b) C_4 - C_7 sind nicht vergleichbar

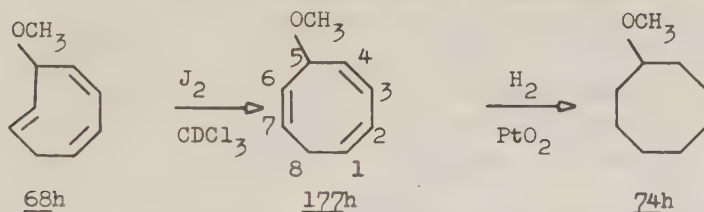
c) weitere trans-Cycloocten-Derivate absorbieren ebenfalls zwischen 128 und 140 ppm¹⁹⁹⁾



In den beiden Paaren gespannter trans-Cyclooctenderivate absorbieren die C-Atome der Doppelbindung und der entsprechenden allyl-Positionen bei tieferem Feld. Bei ungefähr gleicher

chemischer Verschiebung der allyl C-Atome in den jeweiligen cis und trans Paaren (68h, 10j und 177h, 34j) und einer sehr ähnlichen Verschiebung der sp^2 -hybridisierten C-Atome in 177h und 34j zeigt der größere Unterschied (~ 9 ppm) der cis, trans-Differenzen der $[C_1, C_2]$ -Verschiebung, daß 68h eine noch größere Spannungsenergie besitzen muß als trans-Cycloocten.

Jod katalysierte Isomerisierung des cis,cis,trans-5-Methoxycycloocta-1,3,6-triens (68h):



Bei Raumtemperatur verläuft die Jod katalysierte^{25,128)} cis,trans-Isomerisierung von 68h zum thermodynamisch stabileren all cis-5-Methoxy-cycloocta-1,3,6-trien (177h) in wenigen Minuten quantitativ. Das Jod kann durch Waschen mit einer Natriumthiosulfatlösung und Wasser entfernt werden. Die organische Phase wird anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet und gaschromatographisch untersucht.

GC (F 20, 10 G 10, 70°C)

Verbindung	t_R (min)	%
<u>177h</u>	10,7	100
<u>68h</u>	16,1	0

Spektren des all cis-5-Methoxy-cyclooct-1,3,6-triens (177h)

IR (CCl_4): 3020/2985/2930/2895/2820/1685/1650/1615/1450/1430/
1385/1225/1190/1110/1090/1015/970/655 cm^{-1} (Abb.24.4.)

Unterscheidung vom IR-Spektrum des trans-Isomeren 68h ist durch die geringere Intensität der Bande bei 970 cm^{-1} und die Verschiebung der vinylischen C-H Valenzschwingung nach 3020 cm^{-1} möglich. Das komplexe Muster der C=C Valenzschwingung kann jetzt folgendermaßen interpretiert werden: 1685 cm^{-1} isolierte Doppelbindung, 1650 cm^{-1} und 1615 cm^{-1} unsymmetrisch konjugierte Doppelbindungen.

PMR (CDCl_3) (Abb. 24.5.):

δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
6,2	d($J=10\text{Hz}$)	H_2, H_3	2
6,05	d,m(breit, $J=10\text{Hz}$)		
5,8-5,3	m(breit)	$\text{H}_1, \text{H}_4, \text{H}_6, \text{H}_7$	4
4,63	d,m(breit, $J \approx 5,5\text{Hz}$)	H_5	1
3,38	s	$-\text{O}-\text{CH}_3$	3
2,95-2,65	m(breit)	H_8	2

Die Zuordnung der Vinylprotonen (H_2, H_3) wird durch folgende Doppelresonanzversuche wahrscheinlich gemacht:

δ (ppm)	Signalform mit Doppelresonanz ^{a)}		
6,2	gesättigt	c)	f)
6,05			
5,8-5,3	c)	gesättigt	f)
4,63	f)	c)	f)
3,38	f)	f)	f)
2,95-2,65	f)	Singulett ^{e)}	gesättigt

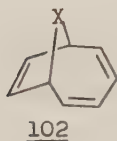
a) Die Entkopplungsexperimente werden am Varian T-60 durchgeführt. Deshalb kann der genaue Abstand des zweiten Feldes nicht angegeben werden, sondern nur der Bereich, in dem die Signale gesättigt werden. Die Sättigungsfeldstärke wird jeweils auf den maximalen Wert eingestellt.

c) kann nicht beobachtet werden (durch Seitenbanden verdeckt oder zu nah am Zentrum des zweiten Feldes)

e) durch Fernkopplung verbreitert

f) unverändert gegenüber dem nicht entkoppelten Spektrum.

Das PMR-Spektrum des Methyläthers 177h läßt sich in etwa mit Verbindungen der Struktur 102 und 99 vergleichen¹⁰⁸⁾.



X=Si(Me) ₂ ¹⁹⁷⁾	>CH 1,88ppm(d,m)
X=S ²⁰⁰⁾	>CH 4,44ppm(d,d; J=2,0; 7,0Hz)
X=SO ₂ ²⁰¹⁾	>CH 3,1ppm(d,m)
X=O ²⁰²⁾	>CH 4,9ppm(d)

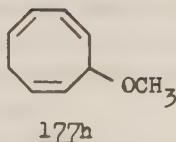
Die Methinprotonen (Brückenköpfe) absorbieren fast immer als mehr oder weniger gut aufgelöstes d,m. Die inneren Protonen der Butadien-Einheit erscheinen am unteren Ende des vinyl-Bereichs (5,8 - 6,2 ppm), während die Protonen der isolierten Doppelbindung am oberen Ende in Resonanz treten (ca. 5,3 ppm)¹⁰⁹⁾. Bestätigt wird eine Beobachtung von Reese et al.¹³⁾, die bei Vergleich der isomeren cis und trans-Cycloalken-Derivate fanden, daß das α-Proton des cis-Isomeren gewöhnlich bei tieferem Feld absorbiert.

CMR (CDCl₃):

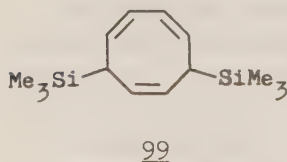
10000 Durchläufe

Sweep width 4000 Hz

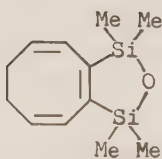
δ (ppm)	Zuordnung	Intensität
131,2		1
130,8		1
129,6		1
126,8	C_1-C_4, C_6, C_7	1
126,1		1
125,6		1
78,3	C_5	1
56,5	$-O-CH_3$	1
28,0	C_8	1



Ein Vergleich mit den Verbindungen 99, 100¹⁰⁹⁾ und 124¹⁹⁸⁾ zeigt, daß in 177h (all cis) keine Abweichung von der normalen chemischen Verschiebung beobachtet wird. In 68h dagegen unterliegen auch die inneren C-Atome der cis-Doppelbindungen einer vermutlich durch erhöhte Ringspannung verursachten Entschirmung.

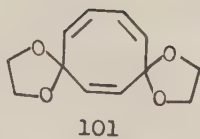


CMR ($CDCl_3$):
-1,7/34,7/125,6/126,3/129,7 ppm

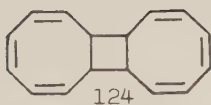


CMR ($CDCl_3$):
0,04/33,6/128,1/128,8/ 133,1 ppm

100



CMR (CDCl_3):
118,5/142,1/151,7/155,5 ppm



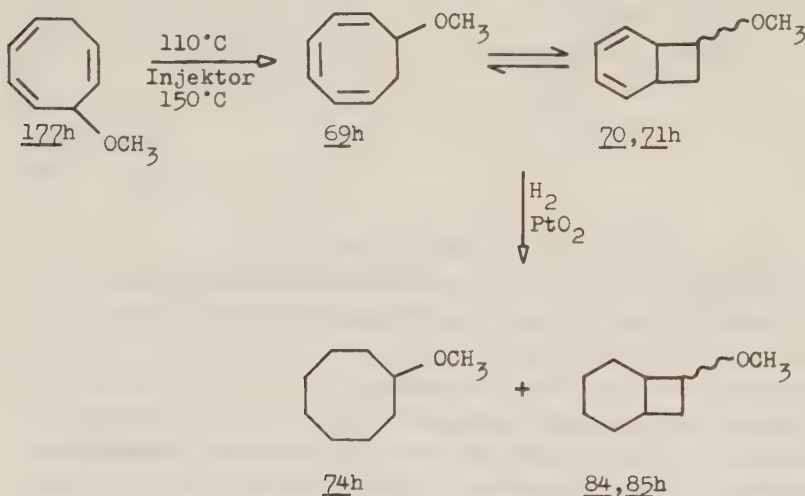
CMR (Dioxan)
43,2/128,1/128,8/133,4 ppm
alle bezogen auf TMS

Das Diketal 101¹⁹⁶⁾ läßt sich schlechter mit 177h oder 99 vergleichen. Es muß durch die sich hindernden, großen Substituenten in eine energetisch ungünstige Konformation (planarer Ring?) gezwungen werden, die zusätzlich zum elektronegativen Einfluß der vier Sauerstoffatome eine Tieffeldverschiebung aller vinyl C-Atome bewirkt.

Katalytisches Hydrieren (PtO_2 , Pentan, 25°C) des mit Jod umgelagerten Methyläthers 68h führt ausschließlich zu Methoxycyclooctan (74h) (GC-Vergleich der Retentionszeiten).

Beim Versuch, die Deuteriochloroformlösung von 177h am präparativen Gaschromatographen (90-P, 6 m 20% QF1, 110°C , $t_R = 38$ min) aufzutrennen, um 177h in Reinsubstanz zu isolieren, lagert sich die Verbindung unter Substanzverlust um. Als alleiniges Produkt wird all cis-7-Methoxy-cycloocta-1,3,5-trien (69h) im Gemisch mit seinem bicyclischen Valenzisomeren 70, 71h isoliert, was durch Vergleich des IR-Spektrums und der Retentionszeit (siehe 23.1.) mit einer authentischen Probe bestätigt wird. Katalytisches Hydrieren (PtO_2 ,

Et₂O) führt zu dem bekannten Gemisch (siehe 23.2.) aus Methoxy-cyclooctan (74h) und 7-Methoxy-bicyclo[4.2.0.]octan (84, 85h).

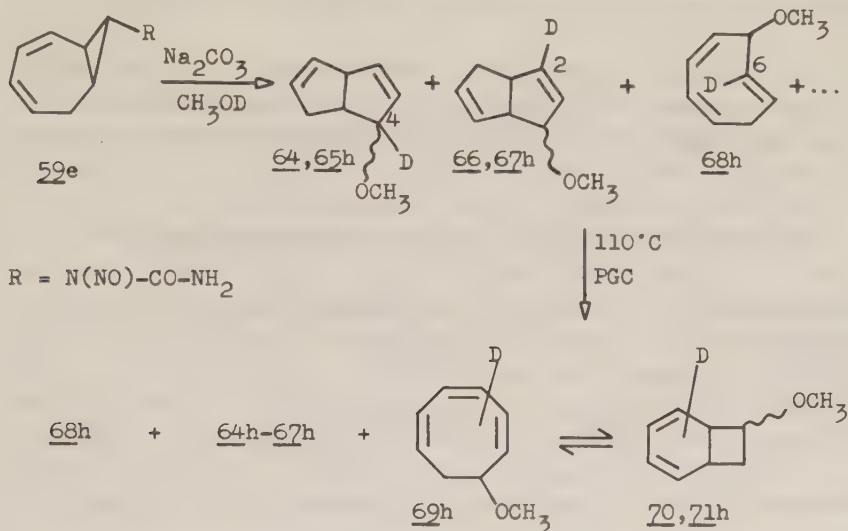


Verbindung	t _R (min)
<u>69, 70, 71h</u>	9,7
<u>177h</u>	10,3
<u>84, 85</u>	10,7/11,4
<u>74h</u>	14,5
<u>68h</u>	15,6

Zum Vergleich sind die Retentionszeiten der in diesem Abschnitt interessierenden Verbindungen einander unter gleichen Bedingungen (F 20, 10 G 10, 70°C) gegenüber gestellt. Die gute Trennung macht eine gaschromatographische Identifizierung in diesen Fällen

leicht, da nicht alle Verbindungen gleichzeitig Reaktionsprodukte sind.

12.2. Desaminierung mit Natriumcarbonat in d_1 -Methanol



Der gelbe Nitrosoharnstoff 59e (dargestellt aus 1,5 g (9,1 mMol) Harnstoff 59d) wird in 13 ml d_1 -Methanol (99,5%) gelöst und in 20 Minuten zu einer gerührten Suspension von 1060 mg (10 mMol) Natriumcarbonat in 12,5 ml d_1 -Methanol getropft. Nach Ende der Gasentwicklung (76 ml) wird wie unter 12.1. beschrieben aufgearbeitet. Die GC-Analyse (F 20, 10 G 10, 70°C) zeigt die gleichen Produkte wie die Desaminierung mit Natriumhydrogencarbonat (siehe 12.1.). Zusätzlich tritt der Methyläther 78h auf (ca. 2% relativer Anteil).

Die Hauptprodukte 64h-67h und 68h werden durch PGC auf einer 6 m 20% QF-1 Säule bei 110°C isoliert. Dabei wird in der GC-Fraktion des ersten Hauptprodukts (64-67) ein hoher Anteil an umgelagertem Methyläther 69h-71h gefunden, der in diesem Ausmaß vor der PGC nicht enthalten war. Diese Fraktion wird

deshalb auf einer anderen Säule (6 m 20% CW + KOH, 110°C) noch einmal getrennt.

Die Entstehung von 69h-71h in dieser Menge ist unklar, da es das erste Mal ist, daß 69h-71h bei der Desaminierung von 59e - für spektroskopische Zwecke ausreichend - isoliert werden kann.

1. GC(90-P, 6m20%QF-1, 110°C)

2. GC(90-P, 6m20%CW+KOH, 110°C)

Verbindung	t _R (min)
<u>64h-67h</u> +	42
<u>69-71h</u>	
<u>68h</u>	66

Verbindung	t _R (min)
<u>64h-67h</u>	42
<u>69h-71h</u>	49

PMR-Spektren der deuterierten Verbindungen 68h und 64h-67h

cis,cis,trans-5-Methoxy-cycloocta-1,3,6-trien (68h):

Im PMR-Spektrum des deuterierten Methyläthers 68h gibt es zwei auffallende Änderungen gegenüber der undeuterierten Verbindung (siehe 12.1.1.):

1. die bei tiefstem Feld absorbierenden Vinylsignale (6,4 - 5,9 ppm) nehmen in der Intensität etwa um die Hälfte ab und zeigen ein weniger gut aufgelöstes Multiplett ("breiter Hügel");

2. das α -Proton (H_5) ist jetzt ein schmaleres Multiplett, d.h. ein Teil der komplexen Kopplung entfällt.

Da H_6 bei tieferem Feld absorbiert als H_7 (siehe Doppelresonanz-Experiment in 12.1.1.) bestätigt das PMR-Spektrum den D-Einbau in die Vinylposition von H_6 , was auch auf Grund des Desaminierungsmechanismus (siehe 1.2.) gefordert werden muß.

Quantitativ läßt sich der D-Einbau aus dem PMR-Spektrum jedoch nicht hinreichend genau bestimmen.

4-Methoxy-bicyclo[3.3.0.]octa-2,7(2,6)-dien (64h-67h):

Aus dem PMR-Spektrum der deuterierten Verbindung 64h-67h läßt sich der D-Einbau ebenfalls nicht genau ermitteln. Da es sich um ein Substanzgemisch handelt, läßt sich auch qualitativ keine sichere Aussage über die Position des Deuteriums machen, was für die mechanistische Interpretation der Umlagerung 59e → 64-67h wichtig ist. Das Intensitätsverhältnis aliphatische Protonen : olefinischen Protonen = 2,1 : 1 entspricht in etwa dem der undeuterierten Verbindung (theoretischer Wert 2 : 1). Daraus kann man nur folgern, daß das Deuterium zu etwa gleichen Teilen in den aliphatischen und olefinischen Bereich eingebaut wird (bezogen auf die Mischung von 64h-67h).

Deuterierungsgrad¹²⁹⁾ der Verbindungen 68h, 69h-71h und 64h-67h

cis,cis,trans-5-Methoxy-cycloocta-1,3,6-trien (68h):

Die Methode wird am Beispiel der Verbindung 68h ausführlich geschildert¹³⁰⁾.

Aus jeweils fünf hintereinander aufgenommenen Massenspektren (Ionisierungsenergie 11,5 eV) der undeuterierten (Index H) und der deuterierten (Index D) Verbindung werden die durchschnittlichen Peakhöhen ermittelt. Die Maßeinheit kann willkürlich gewählt werden. Die Standardabweichung der Mittelwerte beträgt bei allen Messungen ca. 5%.

Es bedeuten:

M_H = Molekülion der undeuterierten Verbindung ($C_9H_{12}O$)

M_D = Molekülion der deuterierten Verbindung ($C_9H_{11}DO$)

Index K = ^{13}C - korrigierte Peakhöhe

Eine ^{18}O - oder ^2H -Korrektur erfolgt wegen der geringen natürlichen Isotopenhäufigkeit ($^{18}\text{O} = 0,20\%$ / $^2\text{H} = 0,01\%$) nicht.

Peak	$M_{\text{H}}-1$	M_{H}	$M_{\text{H}}+1$	$M_{\text{D}}-2$	$M_{\text{D}}-1$	M_{D}	$M_{\text{D}}+1$
Masse	135	136	137	135	136	137	138
Höhe	28,9	156,2	16,9	12,4	67,3	169,7	18,5
Höhe ^K	28,9	153,0	0	12,4	65,9	162,4	0
Fragmente, die in den Massen 135 bis 136 enthalten sind				($M_{\text{H}}-\text{H}$) ($M_{\text{D}}-\text{D}$)	M_{H} ($M_{\text{D}}-\text{H}$) ($M_{\text{H}}-\text{H}$) mit ^{13}C ($M_{\text{D}}-\text{D}$) mit ^{13}C	M_{D} M_{H} mit ^{13}C ($M_{\text{D}}-\text{H}$) mit ^{13}C	M_{D} mit ^{13}C

Natürliche Isotopenzusammensetzung: 98,892% ^{12}C und 1,108% ^{13}C
 Bei einer Summenformel von $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$ enthalten 9 · 1,108% = 9,972% aller Moleküle ein ^{13}C -Atom und 100% - 9,972% = 90,028% nur ^{12}C -Atome.

Das Verhältnis der ^{13}C -Atome enthaltenden Moleküle zu denen ohne ^{13}C -Atome beträgt 9,972 : 90,028 = 0,1107655 = F

^{13}C -Korrektur der undeuterten Verbindung:

Moleküle mit zwei oder mehr ^{13}C -Atomen können vernachlässigt werden (kein ($M_{\text{H}}+2$)-Peak).

Der ($M_{\text{H}}-1$)-Peak wird nicht korrigiert, da er nur durch H-Abstraktion aus dem Molekülion ohne ^{13}C -Atome entsteht:

$$(M_{\text{H}}-1)^{\text{K}} = 28,9$$

$$M_{\text{H}}^{\text{K}} = M_{\text{H}} - (M_{\text{H}}-1) \cdot F = 156,2 - 28,9 \cdot F = 153,0$$

Der ($M_{\text{H}}+1$)-Peak setzt sich nur aus Molekülionen zusammen, die ein ^{13}C -Atom enthalten.

$$(M_H+1)^K = 0$$

$$\text{Probe: } (M_H+1)^K = (M_H+1) - M_H^K \cdot F = 16,9 - 153 \cdot F = 0$$

^{13}C -Korrektur der deuterierten Verbindung:

$$(M_D-2)^K = 12,4 \quad (\text{enthält keine } ^{13}\text{C-Atome, deshalb keine Korrektur})$$

$$(M_D-1)^K = (M_D-1) - (M_D-2)^K \cdot F = 67,3 - 12,4 \cdot F = 65,9$$

$$M_D^K = M_D - (M_D-1)^K \cdot F = 169,7 - 65,9 \cdot F = 162,4$$

$$(M_D+1)^K = (M_D+1) - M_D^K \cdot F = 18,5 - 162,4 \cdot F = 0,5 \approx 0$$

Durch die ^{13}C -Korrekturen entfallen alle Fragmente (siehe Tabelle), die ^{13}C -Atome enthalten, d.h. die korrigierten Peakhöhen (Höhe^K) bestehen nur noch aus Ionen mit ^{12}C -Atomen. (Als Fragmente werden dabei alle Ionen bezeichnet, die durch H- oder D-Abspaltung aus den verschiedenen Molekülionen (M_H , M_D , M_H mit ^{13}C , M_D mit ^{13}C) hervorgehen.)

Mit Hilfe der undeuterierten Verbindung errechnet man den Anteil der Ionen, die aus M_D durch H- oder D-Abspaltung hervorgehen:

$$(M_D-H) + (M_D-D) = M_D^K \cdot (M_H-1)^K : M_H^K = 162,4 \cdot 28,9 : 153 = 30,7$$

Dabei setzt man voraus, daß sich die deuterierte Verbindung bezüglich H- oder D-Abspaltung genau so verhält, wie die nicht deuterierte Verbindung bezüglich H-Abspaltung, d.h. es erfolgt keine Diskriminierung zwischen H und D.

Die übrigen Fragmente kann man nun einfacher bestimmen:

$$M_D = M_D^K = 162,4$$

$$M_H + (M_H-H) = (M_D-2)^K + (M_D-1)^K - [(M_D-D) + (M_D-H)] =$$

$$12,4 + 65,9 - 30,7 = 47,6$$

Der Deuterierungsgrad (in %) ergibt sich aus den Intensitäten der folgenden Fragmente:

$$\frac{(M_D-H)+(M_D-D)+M_D}{M_H+(M_H-H)+(M_D-H)+(M_D-D)+M_D} \cdot 100\% = \frac{30,7+162,4}{47,6+30,7+162,4} \cdot 100\% = 80\%$$

all cis-7-Methoxy-cycloocta-1,3,5-trien 69h und 7-Methoxy-bicyclo[4.2.0.]octa-2,4-dien 70, 71h:

Ionisierungsenergie: 15 eV

Peak	M _H -1	M _H	M _H +1	M _D -2	M _D -1	M _D	M _D +1
Masse	135	136	137	135	136	137	138
Höhe	4,8	173,5	18,5	2,3	59,3	177,3	18,4
Höhe ^K	4,8	173,0	0	2,3	59,0	170,8	0

Deuterierungsgrad: 76%

4-Methoxy-bicyclo[3.3.0.]octa-2,7-(2,6)-dien (64h - 67h):

Ionisierungsenergie: 15 eV

Peak	M _H -1	M _H	M _H +1	M _D -2	M _D -1	M _D	M _D +1
Masse	135	136	137	135	136	137	138
Höhe	2,1	192,4	18,8	1	27,3	189,7	18,5
Höhe ^K	2,1	192,2	0	1	27,2	186,7	0

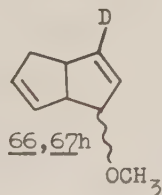
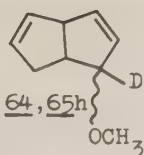
Deuterierungsgrad: 88%

CMR-Spektrum der Methyläther 64h - 67h-d₁:

72000 Durchläufe

Sweep width 4000 Hz

δ (ppm)	Zuordnung	Intensität
138,3	vinyl-C	1
132,1		1
131,9		1
129,2		2
129,0		1
127,6	>CHOR	1
89,7		1
57,9	-OCH ₃	1
55,7		1
55,7		1
55,5		1
46,3		1
45,8	>CH-	1
38,1		1
36,4		1



Gegenüber dem CMR-Spektrum der undeutierten Verbindungen (siehe 23.4.) fehlen die Signale bei 141,4 ppm (vinyl-C) und 94,4 ppm (>CH-OR). Das deutet auf nahezu quantitativen D-Einbau³¹⁾ hin und bestätigt den aus dem PMR-Spektrum (siehe 12.2.) gezogenen Schluß, daß sich das Deuterium zu etwa gleichen Teilen im olefinischen und aliphatischen Bereich befindet.

Aus dem CMR-Spektrum und dem GC der Äther 64-67h kann man das Verhältnis bestimmen: 64, 65 : 66, 67 = 2 : 3
(64, 65 kommt im Gaschromatogramm vor 66, 67)

12.3. Desaminierung mit Natriumhydrogencarbonat in Dimethoxyäthan/Wasser

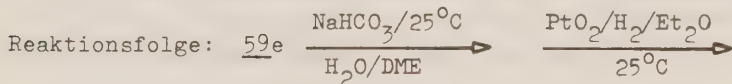
0,7 g (3,6 mMol) Nitrosoharnstoff 59e wird in 7,5 ml Wasser und 15 ml Dimethoxyäthan mit 0,8 g (9,5 mMol) Natriumhydrogencarbonat gerührt¹²⁾. Nach einer halben Stunde ist die Gasentwicklung (56 ml) beendet und es wird wie in 12.1. mit Äther aufgearbeitet. Die GC-Analyse gelingt mit ausreichendem Erfolg nur auf einer unpolaren Silikonölsäule.

GC (F 20, 10 G 10, 70°C)

t_R (min)	%
9,2	9
9,9	86
10,8	1
12,2	4

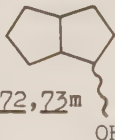
Da aber auch auf dieser Säule eine Umlagerung der empfindlichen, ungesättigten Alkohole nicht ausgeschlossen ist, wird das Produktgemisch vor einer weiteren Analyse zunächst hydriert (PtO_2 in Et_2O). Die gesättigten Alkohole sind wesentlich stabiler und können gaschromatographisch

leichter getrennt werden. Die Alkohole 72m-74m werden gaschromatographisch durch Vergleich mit authentischen Proben nachgewiesen.



GC (F 20, 50 m CW + KOH, 120°C)

Verbindung	t_R (min)	%
<u>73m</u>	28,4	6
<u>72m</u>	29,0	48
?	31,6	11
<u>74m</u>	33,8	35



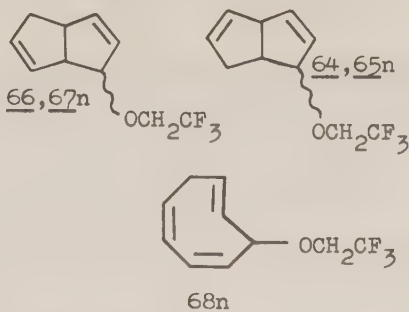
Die Alkohole 88, 89m können gaschromatographisch nicht unter den hydrierten Desaminierungsprodukten nachgewiesen werden.

12.4. Desaminierung mit Natriumhydrogencarbonat in 2,2,2-Trifluoräthanol

100 mg 59e werden mit 500 mg Natriumhydrogencarbonat in 9 ml 2,2,2-Trifluoräthanol gerührt und nach 12.1. aufgearbeitet¹²⁾. Die GC-Analyse zeigt nur drei gut getrennte Verbindungen, bei denen es sich vermutlich um die 64n-68n analogen Trifluoräthyläther handelt.

GC (F 20, 10 G 10, 70°C)

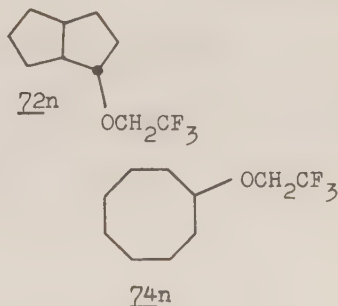
Verbindung	t _R (min)	%
<u>64</u> , <u>65n</u>	10,5	20
<u>66</u> , <u>67n</u>	10,8	61
<u>68n</u>	12,8	19



Katalytisches Hydrieren dieser Mischung führt zu zwei Substanzen, denen man eine 72n+74n analoge Struktur zuordnen kann.

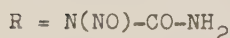
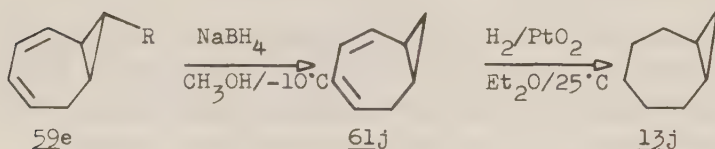
GC (F 20, 10 G 10, 70°C)

Verbindung	t _R (min)	%
<u>72n</u>	11,8	80
<u>74n</u>	13,3	20



Eine Sicherstellung der vermuteten Strukturen durch Spektren oder Synthese erfolgt nicht.

12.5. Desaminierung mit Natriumborhydrid in Methanol (Reduktive Desaminierung)

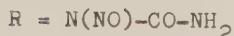
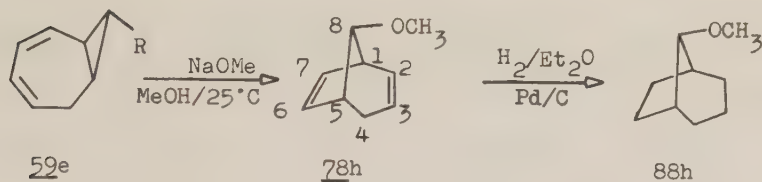


290 mg (1,5 mMol) Nitrosoharnstoff 59e in wenig Methanol tropft man langsam zu einer gerührten und auf -10°C gekühlten Lösung von 816 mg (7,7 mMol) Natriumcarbonat und 570 mg (15 mMol) Natriumborhydrid in 10 ml Methanol^{11, 131}). Nach der Aufarbeitung (vgl. 12.1.) wird durch GC-Vergleich mit einer authentischen Probe, neben geringen Mengen an Methyläthern (64h–68h), nur das Olefin 61j gefunden. Katalytisches Hydrieren gibt außer Bicyclo[5.1.0.]octan (13j) (siehe 23.9.) keine anderen Kohlenwasserstoffe (GC-Vergleich).

GC (F 20, 12 G 10, 70°C und 12 G 3, 70°C)

Verbindung	t_R (min)	
	12 G 10	12 G 3
<u>61j</u>	22,2	28,7
<u>13j</u>	21,4	18,5

12.6. Desaminierung mit Natriummethylat in Methanol



Analytischer Ansatz:

Unter Rühren tropft man 60 mg (0,31 mMol) Nitrosoharnstoff 59e in 2 ml Methanol zu 4 ml einer 0,55 molaren Natriummethylatlösung¹¹⁾. Nach 15 Minuten ist die Gasentwicklung (6 ml) beendet. Man gibt 30,03 mg (0,22 mMol) 1-Phenyl-3-methoxypropan als inneren Standard hinzu und arbeitet mit Äther auf (siehe 12.1.). Die GC-Analyse zeigt ein Hauptprodukt mit einem relativen Anteil von 90%, das durch PGC isoliert und spektroskopisch als 78h identifiziert wird.

Präparativer Ansatz:

2 g (10,4 mMol) Nitrosoharnstoff 59e wird in 25 ml Methanol gelöst und in 20 Minuten unter Rühren zu 50 ml einer 0,45 molaren Natriummethylatlösung getropft. Nach Ende der Gasentwicklung (100 ml) läßt man noch eine Stunde nachrühren und arbeitet wie oben auf (vgl. 12.1.).

GC (F 20, 10 G 10,70°C, 90-P, 6 m 20% CW + KOH, 110°C)

Verbindung	t_R (min)		Die gaschromatographisch bestimmte absolute Ausbeute des Methyläthers <u>78h</u> beträgt 41% d. Th.
	10 G 10	90-P	
<u>78h</u>	14,1	25	
Standard	38,3	-	

Katalytisches Hydrieren der rohen Desaminierungsprodukte mit

10% Palladium auf Kohle zeigt folgende GC-Analyse:

GC (F 20, 12 G 3, 90°C und 50 m CW + KOH, 80°C)

Verbindung	t _R (min)		%
	50mCW + KOH	12 G 3	
?	11,8	25,5	6
<u>88h</u>	12,6	27,1	90
?	13,8	29,7	3
?	19,1	35,1	1

88h wird durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen einer authentischen Probe (siehe 23.10.) identifiziert. Der isomere Äther 89h (siehe 23.11.) ist gaschromatographisch nicht nachzuweisen.

Spektren des syn-8-Methoxy-bicyclo[3.2.1.]octa-2,6-diens (78h)⁴²⁾

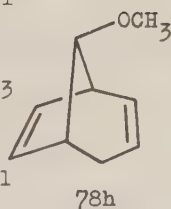
IR (Film): 3055/3030/2970/2935/2885/2820/1630/1585/1450/1380/
1355/1220/1200/1180/1135/1120/1075/1020/965/900/
775/735/675 cm⁻¹ (Abb. 24.6.)

Zuordnung einiger Banden¹²⁴⁾:

3055,3030 cm⁻¹ C-C Valenzschwingung von Alkenen
2970-2885 cm⁻¹ C-H Valenzschwingung von Alkanen
2820 cm⁻¹ C-C Valenzschwingung der Methoxygruppe
1630,1585 cm⁻¹ C=C Valenzschwingung der beiden Doppelbindungen
1120 cm⁻¹ C-O Valenzschwingung von Äther
775-675 cm⁻¹ C-H Deformationsschwingung der Doppelbindungen

PMR (CDCl_3) (Abb. 24.7.):

δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
6,37	d, d ($J=3,3\text{Hz}; 6,3\text{Hz}$)	H_7	1
6,15-5,75	m (breit) und d, d ($J=3,3\text{Hz}; 6,3\text{Hz}$)	H_2 H_6	3
5,75-5,4	d, m (breit, $J=11\text{Hz}$)	H_3	1
3,90	t ($J=4,5\text{Hz}$)	H_8	1
3,44	s	$-\text{OCH}_3$	3
2,8-2,4	m (breit)	H_1, H_5	3
2,35-2,1	m (breit)	exo- H_4	1
2,0-1,5	d, m (breit, $J=17\text{Hz}$)	endo- H_4	1



Kopplungskonstanten:

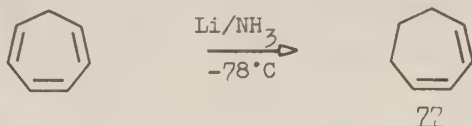
$$J_{5,6}=J_{1,7}=3,3\text{Hz}; J_{5,8}=J_{1,8}=4,5\text{Hz}; J_{6,7}=6,3\text{Hz}; J_{2,3}=11\text{Hz}; J_{4,4}=17\text{Hz}$$

Die Zuordnung von H_4 geschieht durch Vergleich mit exo und endo-4-Methoxy-bicyclo[3.2.1.]octa-2,6-dien¹²⁾, bei dem das exo-Proton bei tieferem Feld absorbiert (3,84 ppm gegenüber 3,3 ppm). In 78h beträgt die Differenz der chemischen Verschiebung von exo und endo H_4 ebenfalls 0,5 ppm. Das übrige Aufspaltungsschema ist dem anderer 8-substituierter Bicyclo[3.2.1.]octa-2,6-diene^{43, 132)} sehr ähnlich (vgl. 15.). Charakteristisch für die syn-Stellung der Methoxygruppe ist das Triplet von H_8 und die fehlende Fernkopplung (1-2 Hz) von H_7 bzw. H_6 mit H_8 .

13. Darstellung von exo N-Nitroso-N-(bicyclo[5.1.0.]oct-2-en-8-yl)-harnstoff (37e)

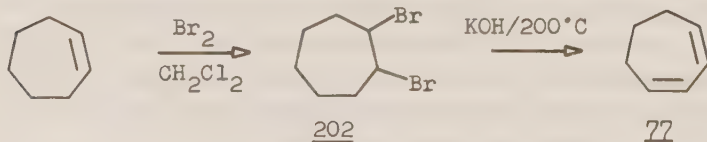
13.1. Cyclohepta-1,3-dien (77)

A) Durch Reduktion von Cycloheptatrien⁷⁶⁾:



Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 8,4 g (1,2 Mol) Lithium in 600 ml trockenem Ammoniak (über KOH) tropft man unter Rühren in 30 Minuten 55,5 g (0,6 Mol) frisch destilliertes Cycloheptatrien. Dann entfernt man den Ammoniak bei Raumtemperatur (Wasserbad) und unterwirft den Rückstand einer Kurzwegdestillation im Hochvakuum. (Das zurückbleibende Lithiumamid zersetzt man durch vorsichtiges Eintragen in eiskaltes, wässriges Äthanol.) Das farblose Produkt ist zu weniger als 8% verunreinigt und wird deshalb ohne fraktionierte Destillation weiter umgesetzt.
Ausbeute 46 g (81% d.Th.)

B) Durch Oxidation von Cyclohepten⁸⁴⁾:



Zu einer gut gerührten Lösung von 96 g (1 Mol) technischem Cyclohepten (ca. 93%ige Reinheit) in 250 ml Methylenchlorid wird unter Außenkühlung auf -20 bis -30°C 160 g (1 Mol) Brom in 100 ml Methylenchlorid zugetropft. Die Innentempera-

tur soll nicht über 0°C ansteigen. Das Ende der Bromaufnahme gibt sich durch eine schwache Gelbfärbung zu erkennen. Das Methylenchlorid wird abrotiert und der Rückstand bei 2 Torr über eine 10 cm-Vigreuxkolonne fraktioniert.

Ausbeute 230 g (90% d. Th.)

Kp.: $74^{\circ} - 76^{\circ}\text{C}/2$ Torr (Lit.¹³³): Kp.: $82,8^{\circ} - 83,0^{\circ}\text{C}/1,9$ Torr für reines trans 1,2-Dibrom-cycloheptan)

$n_{\text{D}}^{25} = 1,5550$ (Lit.¹³³): $n_{\text{D}}^{24} = 1,5544$)

Bei 100°C wird 69 g (1,5 Mol) Kaliumhydroxid unter Rühren in 360 ml Triäthylenglykol gelöst. Zu der braunen Lösung tropft man schnell 153,6 g (0,6 Mol) 202 und erwärmt langsam auf 200°C . In einer gekühlten Vorlage wird das milchig-trübe Destillat aufgefangen, mit Wasser versetzt und nach Abtrennen der organischen Phase noch zweimal mit Pentan extrahiert. Trocknen der vereinten organischen Phasen über Magnesiumsulfat und Fraktionieren bei Normaldruck gibt 45 g (80% d.Th.) Cyclohepta-1,3-dien, identisch mit dem unter A) hergestellten Material.

Ausbeute 45 g (72% d. Th. bezogen auf eingesetztes Cyclohepten)

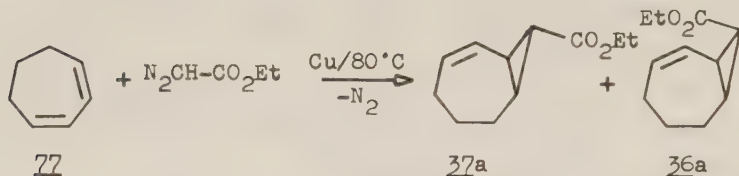
Kp.: $121^{\circ} - 122^{\circ}\text{C}$

GC (F 20, 12 G 3, 80°C) $t_{\text{R}} = 23,5$ min

PMR (CCl_4):

δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
5,75	s	$\text{H}_1\text{-H}_4$	4
2,5-2,1	m (breit)	H_5, H_7	4
2,05-1,6	m (breit)	H_6	2

13.2. Bicyclo[5.1.0.]oct-2-en-8-ylcarbonsäureäthylester
(36, 37a)



84 g (0,736 Mol) Diazoessigsäureäthylester¹²⁰ in 33 g (0,351 Mol) 77 werden in vier Stunden bei 75° - 80°C Innentemperatur zu einer gerührten Mischung von 182 g (1,936 Mol $\approx$ 205 ml) 77 und 15 g Katalysator (10 g Kupferpulver, 3 g wasserfreies Kupfer(II)chlorid und 2 g wasserfreies Kupfer(I)chlorid) getropft. Man läßt noch 15 Minuten nachrühren, kühlt ab, filtriert und fraktioniert im Vakuum über eine 30 cm-Vigreux-kolonne.

Ausbeute 98 g (74% d. Th.)

Reinheit 99%

Kp.: 61° - 62°C/0,001 Torr

138 g 77 (Kp.: 60°C/100 Torr) können zurückgewonnen werden.

GC (F 20, 10 G 3, 120°C)

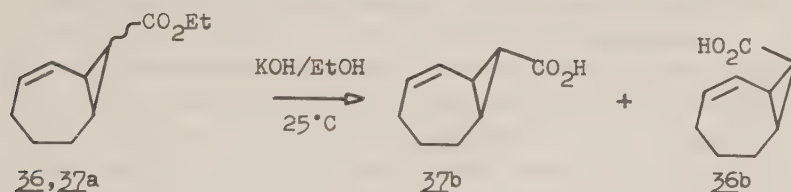
Verbindung	t_R (min)	%
<u>36a</u>	14,9	17
<u>37a</u>	16,5	83

IR (Film): 3000/2980/2930/2870/2840/1720/1655/1440/1370
1310/1260/1215/1165/1100/1045/1010/985/865
815/715/675 cm^{-1}

PMR (CCl_4):

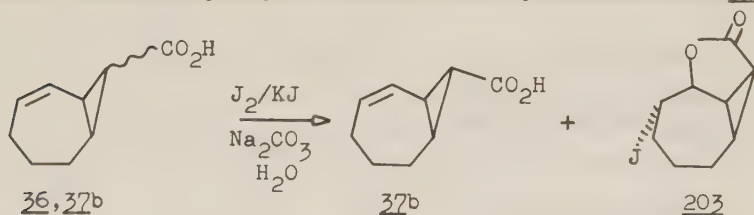
δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
6,0-5,6	d,m(breit, $J=12\text{Hz}$)	H_2, H_3	2
5,6-5,3	d,m(breit, $J=12\text{Hz}$)		
4,35-3,85	q(breit, $J=7\text{Hz}$)	$-\text{OCH}_2-$	2
2,4-2,0	m(breit)	H_4	2
2,0-1,05	m(breit)	$\text{H}_1, \text{H}_5-\text{H}_8$	10
1,24	t($J=7\text{Hz}$)	$-\text{CH}_3$	

13.3. Bicyclo[5.1.0.]oct-2-en-8-ylcarbonsäure (36, 37b)



167 g (0,93 Mol) 36, 37a wird 38 Stunden bei Raumtemperatur mit 116 g (2,2 Mol) Kaliumhydroxid in 100 ml Wasser und 1,3 l Äthanol gerührt¹⁰⁾. Nach der Aufarbeitung (siehe 11.2.) bleiben 140 g (99% d. Th.) leicht gelbe, flüssige Säure, deren exo/endo-Isomere über das Jodlacton-Addukt (siehe 13.3.2.) getrennt werden. Die rohe Säure ist auch nach Entfärben durch zweistündiges Behandeln mit Aktivkohle nur sehr schlecht zu kristallisieren.

13.3.1. Exo-Bicyclo[5.1.0.]oct-2-en-8-ylcarbonsäure (37b)



32 g (0,178 Mol) flüssige Säure 36, 37b wird in 300 ml 10%ige wässriger Natriumcarbonatlösung gelöst, mit 300 ml gesättigter (= 10%ig) Natriumhydrogencarbonatlösung gemischt und einmal mit Äther extrahiert. Die jetzt klare, wässrige Phase wird unter Rühren langsam mit einer Lösung von 30 g Kaliumjodid (~ 3 molar) und 10,8 g (42,5 mMol) Jod ($\sim 0,7$ molar) in 60 ml Wasser versetzt bis die schwach gelbe Farbe einige Minuten bestehen bleibt. (Methode von Berson und Hand⁷⁷.) Die gelblichen Kristalle (Schmp.: $141^\circ C$) werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Die alkalische Mutterlauge wird einmal mit 150 ml Chloroform gewaschen, mit wenig festem Natriumhydrogensulfit versetzt und unter Rühren vorsichtig mit konzentrierter Salzsäure angesäuert (pH 1). Nachdem sich die weiße exo-Säure 37b vollständig abgesetzt hat, wird filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet (Schmp. $62^\circ C$).

Ausbeute:

Aus 61 g (0,4 Mol) roher Säure 36, 37b werden ohne Umkristallisieren 47 g (77% d. Th.) 37b und 14,5 g (13% d. Th.) 203 gewonnen.

Nach Verestern von 37b mit ätherischer Diazomethanlösung⁸⁴) zeigt das analytische GC 98% reinen Methylester 37c an (vgl. 13.3.4.). Zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol/Wassergemischen erhöht den Schmelzpunkt auf $64^\circ - 65^\circ C$.

Elementaranalyse: $C_9H_{12}O_2$ MG 152,19

%	berechnet	gefunden
C	71,02	71,00
H	7,95	7,83

Spektren der exo Bicyclo[5.1.0.]oct-2-en-8-ylcarbonsäure
(37b):

IR (KBr): 3300-2200 breit/3010/2930/2885/2705/2605/1680/1460/
1415/1315/1230/1210/1105/1050/1015/990/950/815/770/
730/720/690/670 cm^{-1}

PMR (CCl_4):

δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
6,0-5,65	d,m(breit, $J=11,5Hz$)	H_2, H_3	2
5,65-5,3	d,t(breit, $J=11,5Hz$; 4,5Hz)		
2,4-1,2	m(breit)	H_1, H_4-H_8	9

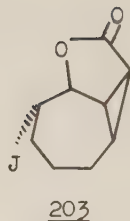
13.3.2. Exo-6-Jod-8-oxa-tricyclo[5.3.0.0.^{2,10}]decan-9-on
(203)

Das Jodlacton 203 kann durch Umkristallisieren aus Aceton/
Wasser gereinigt werden (weiße Nadeln vom Schmp.: $142^{\circ}C$).

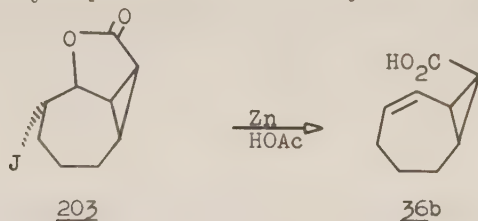
IR ($CDCl_3$): 3020/2940/2875/1800 Schulter/1765/1445/1435/1405/
1370/1330/1320/1315/1300/1265/1215/1195/1180/1150/
1135/1045/1015/1000/965 cm^{-1}

PMR (CDCl_3):

δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
5,1-4,85	d, d ($J=4,5\text{Hz}$)	H_5	2
4,85-4,65	m (breit)	H_{10}	
2,7-0,8	m (breit)	$\text{H}_1, \text{H}_2, \text{H}_6-\text{H}_9$	9



13.3.3. Endo-Bicyclo[5.1.0.]oct-2-en-8-ylcarbonsäure (36b)



14,6 g (52,5 mMol) rohes Jodlacton 203 und 13 g (0,2 Mol) Zinkpulver werden in 350 ml Eisessig 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt⁷⁷⁾. Man filtriert das überschüssige Zinkpulver ab, wäscht mehrmals mit Aceton und engt die vereinigten Filtratlösungen am Rotationsverdampfer auf ca. 20 ml ein. Man gibt etwa 200 ml salzsaures Eiswasser hinzu, saugt den weißen Niederschlag ab und wäscht ihn dreimal mit Wasser. Die so gewonnene endo-Säure 36b wird in 10%iger Natriumcarbonatlösung gelöst, mit dem gleichen Volumen 10%iger Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt, einmal mit Äther extrahiert und mit konzentrierter Salzsäure ausgefällt.

Ausbeute 6,1 g (76% d. Th.)

Schmp. $98^\circ - 99^\circ\text{C}$

Umkristallisieren aus Pentan erhöht den Schmelzpunkt auf $99^\circ - 100^\circ\text{C}$. Die GC-Analyse der mit Diazomethan veresterten⁸⁴⁾ Carbonsäure 36b zeigt keine Verunreinigung durch den exo-Methyl-

ester 37c (siehe 13.3.5.).

Elementaranalyse: $C_9H_{12}O_2$ MG 152,19

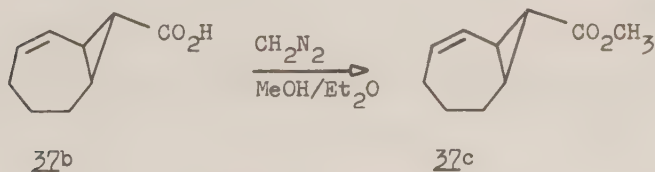
%	berechnet	gefunden
C	71,02	70,97
H	7,95	8,00

IR (KBr): 3440/3300-2300 breit/3010/2945/2925/2895/2875/2690/
2530/1685/1445/1345/1250/1240/1215/1205/1180/1050/
1005/925/905/740/655 cm^{-1}

PMR ($CDCl_3$):

δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
5,7	d, d (breit, $J=10Hz, 4Hz$)	H_2, H_3	2
5,6	d ($J=10Hz$)		
2,55-2,05	m (breit)	H_4	2
2,05-1,55	m (breit)	H_5-H_8, H_1	7

13.3.4. Exo-Bicyclo[5.1.0.]oct-2-en-8-ylcarbonsäuremethyl-
ester (37c)



Die nach 13.3.1. hergestellte Säure 37b wird in Methanol gelöst und mit ätherischer Diazomethanlösung⁸⁴⁾ verestert. Mehrmaliges Abrotieren und Aufnehmen in Tetrachlorkohlenstoff liefert folgende Daten:

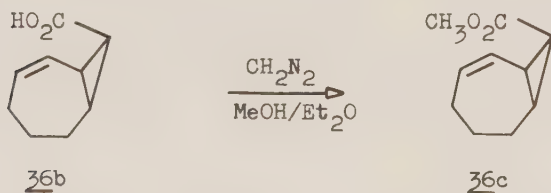
GC (F 20, 12 G 3, 130°C)

Verbindung	t_R (min)	%
<u>36c</u>	29,4	1,5
<u>37c</u>	31,9	98,5

PMR (CCl_4):

δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
6,0-5,6	d,m(breit, $J=12\text{Hz}$)	H_2	2
5,6-5,3	d,t($J=12\text{Hz}; 4,5\text{Hz}$)	H_3	
3,63	s	$-OCH_3$	3
2,4-2,0	m(breit)	H_1, H_4-H_8	9
2,0-1,2	m(breit)		

13.3.5. Endo-Bicyclo[5.1.0.]oct-2-en-8-ylcarbonsäuremethylester (36c)



Die nach 13.3.3. hergestellte Säure 36b wird wie oben verestert.

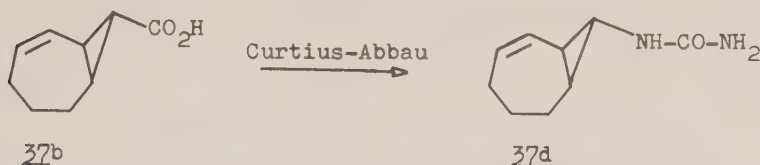
GC (F 20, 10 G 3, 130°C)

Verbindung	t_R (min)	%
<u>36c</u>	12,1	100
<u>37c</u>	13,1	0

PMR (CCl_4):

δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
5,85-5,55	d, d (breit, $J=11\text{Hz}$; 4,5Hz)	H_3	2
5,55-5,3	d (breit, $J=11\text{Hz}$)	H_2	
3,62	s	$-\text{OCH}_3$	3
2,55-2,05	m (breit)	H_4	2
2,05-1,4	m (breit)	$\text{H}_1, \text{H}_5-\text{H}_8$	7

13.4. Exo-Bicyclo[5.1.0.]oct-2-en-8-ylharnstoff (37d)



Die Darstellung von 37d erfolgt analog der von 59d (siehe 11.3.).

Ansatz:

12 g (78,9 mMol) 37b in 70 ml Aceton + 14 ml Wasser

10 g (109 mMol) Triäthylamin in 150 ml Aceton

12 g (111 mMol) Chlorameisensäureäthylester in 41 ml Aceton

10 g (182 mMol) Natriumazid in 30 ml Wasser

Ausbeute: roh 10,2 g (78% d. Th.) vom Schmelzpunkt $148^\circ - 150^\circ\text{C}$.

Nach einmaligem Umkristallisieren aus Essigester werden 8,3 g (63% d. Th.) weiße Plättchen vom Schmelzpunkt $154^\circ - 155^\circ\text{C}$ erhalten.

Elementaranalyse: $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ MG 166,22

%	berechnet	gefunden
C	65,03	65,16
H	8,49	8,42
N	16,85	16,81

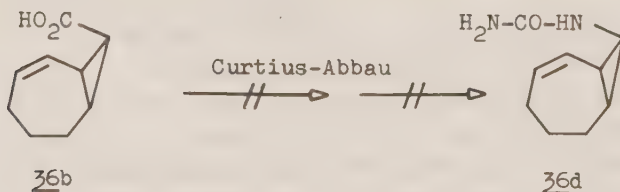
IR (KBr): 3455/3245/3170/2995/2925/2890/2860/2820/1665/1605/
1575/1475/1425/1365/1320/1305/1270/1135/1060/1010/
785/715/690/645 cm^{-1}

PMR (CH_3OD):

δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
6,1-5,7	d,m(breit, $J=11,5\text{Hz}$)	H_2	1
5,65-5,3	d,t($J\approx 4,5\text{Hz}; 11,5\text{Hz}$)	H_3	1
4,8	s	*)	3
2,45-1,15	m(breit)	$\text{H}_1, \text{H}_4-\text{H}_8$	9

*) CH_3OH durch Austausch mit NH

13.4.1. Endo-Bicyclo[5.1.0.]oct-2-en-8-ylharnstoff (36d)



6,5 g endo-Säure 36b wird analog zu 11. 3. umgesetzt. Nach Einleiten von Ammoniak in die eiskalte Toluollösung können nur 0,4 g eines gelben Pulvers (Schmp. 240°C , Zersetzung) isoliert werden, das aus Essigester umkristallisiert wird. Völliges Abrotieren des Toluols gibt 6,9 g einer amorphen, gelben Verbindung, die unter Gasentwicklung bei $85^\circ - 135^\circ\text{C}$

%	berechnet	gefunden
C	55,37	55,45
H	6,71	6,79
N	21,53	21,44

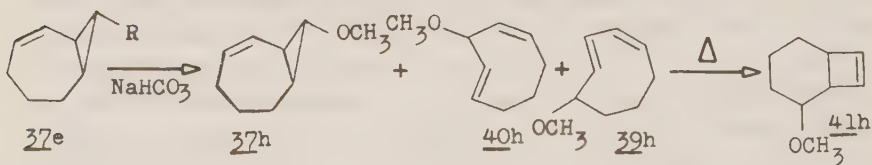
IR (KBr): 3400/3320/3250/3180/3020/3005/2930/2860/1745/1705/
1615/1595/1510/1450/1400/1305/1230/1205/1135/1075/
1025/1015/985/940/880/860/790/775/705/685 cm^{-1}

PMR (CDCl_3):

δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
6,8-6,2	m(breit)	$-\text{NH}_2$	2
6,2-5,85	d,m(breit, $J=11,5\text{Hz}$)	H_2	1
5,85-5,4	d,t(breit, $J \approx 11,5\text{Hz}; 4,5\text{Hz}$)	H_3	1
2,4-1,8	m(breit)	$\text{H}_1, \text{H}_4, \text{H}_8, \text{H}_7$	5
1,8-1,7	m(breit)	H_5, H_6	4

14. Desaminierungen von exo-N-Nitroso-N-(bicyclo[5.1.0.]
oct-2-en-8-yl)harnstoff (37e)

14.1. Desaminierung mit Natriumhydrogencarbonat in Methanol



$\text{R} = \text{N}(\text{NO})-\text{CO}-\text{NH}_2$

Ca. 1,5 g nicht umkristallisierter Nitrosoharnstoff 37e wird in 50 ml Methanol bis zum Ende der Stickstoffentwicklung (3 Std.) mit überschüssigem Natriumhydrogencarbonat gerührt. Man

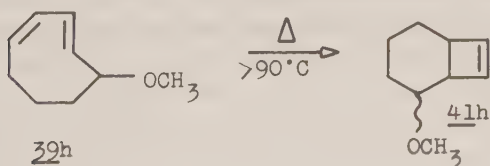
verdünnt mit 250 ml Wasser, extrahiert fünfmal mit Äther, wäscht die vereinten Ätherauszüge zweimal mit Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat und analysiert die Produkte gaschromatographisch. Nach Einengen über eine 20 cm-Vigreuxkolonne und Kurzwegdestillation i. V. werden die Hauptprodukte durch PGC in 99%iger Reinheit isoliert und durch ihre Spektren charakterisiert.

GC (F 20, 10 G 10, 70°C; 90-P, 6 m 20% QF-1, 105°C)

Verbindung	t _R (min)		%	
	F 20	90-P	F 20	90-P
<u>41h</u>	31,9	26	1	46
<u>39h</u>	42,4	-	42	-
<u>37h</u>	44,4	37	3	3
<u>40h</u>	47,4	48	54	51

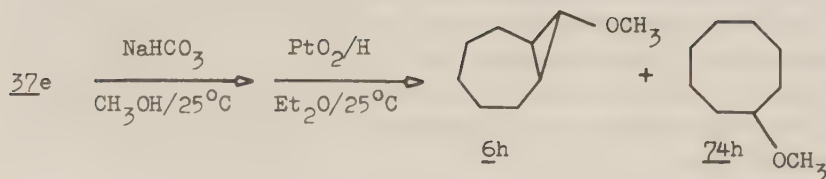
Im analytischen Gaschromatogramm bleiben zwei Verbindungen (t_R = 34,5 und 38,1 min) unaufgeklärt. Ihr Anteil an den Produkten ist zusammen weniger als 1%.

Bei höherer Temperatur (F 20, 12 G 3, 90°C) lagert sich die Verbindung 39h auch bei der analytischen Gaschromatographie zum größten Teil in 41h um. 40h bleibt unverändert.



Ein Teil der Desaminierungsprodukte wird in Äther mit Platindioxid katalytisch hydriert. Die GC-Untersuchung zeigt folgende Produkte (Teil A der Tabelle):

Reaktionsfolge:



GC (F 20, 12 G 3, 90°C)

Verbindung	t_R (min)	%
<u>6h</u>	34,0	2
A ?	37,1	5
<u>74h</u>	39,7	93
<u>73h</u>	28,7	0
B <u>72h</u>	29,1	0
<u>84,85h</u>	30,7/32,5	0

In Teil B der Tabelle werden einige Verbindungen aufgeführt, die bei den hydrierten Desaminierungsprodukten nicht enthalten sind. Die Methylether 6h (siehe 23.16.) und 74h (siehe 23.3.) werden durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen einer authentischen

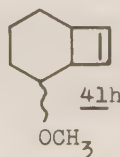
Probe auf mehreren Säulen nachgewiesen (Mischinjektion).

Spektren des 2-Methoxy-bicyclo[4.2.0.]oct-7-ens (41h)²⁵⁾

IR (Film): 3115/3035/2975/2930/2870/2820/1555/1460/1365/1345/
1295/1195/1170/1155/1100/1000/970/930/800/780/
745/725/705 cm^{-1}

PMR (CCl_4):

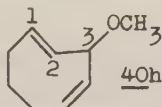
δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
6,17	s	H_7, H_8	2
3,28	s	$-\text{OCH}_3$	4
3,6-3,25	m (breit)	H_2	2
3,15-2,75	m (breit)	H_1, H_6	2
2,0-1,2	m (breit)	H_3-H_5	6



Spektren des trans,cis-3-Methoxy-cycloocta-1,4-diens (4Oh)²⁵⁾

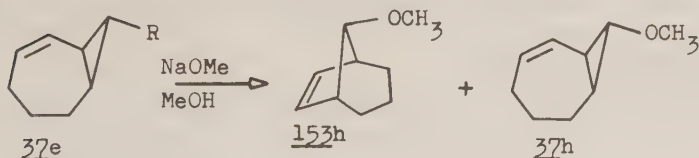
IR (Film): 3000/2930/2860/2815/1640/1620/1450/1395/1350/1300/
1270/1245/1190/1150/1125/1100/1080/985/970/930/
810/760/750/680 cm⁻¹

PMR (CDCl₃):



δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
6,3-5,3	m (komplex)	H ₁ , H ₂ , H ₄ , H ₅	4
4,60	d, d (breit, J=3Hz; 7Hz)	H ₃	1
3,41	s	-OCH ₃	3
2,7-1,1	m (breit)	H ₆ -H ₈	6

14.2. Desaminierung mit Natriummethylat in Methanol



R = N(NO)-CO-NH₂

200 mg (1,026 mMol) Nitrosoharnstoff 37e werden in 5 ml Methanol gelöst und bei Raumtemperatur in 5 Minuten zu 15 ml gut gerührter 0,45 molarer Natriummethylatlösung getropft. Nach Ende der Stickstoffentwicklung (13 ml = 60% d. Th.) wird 1 ml Standardlösung (0,201 mMol 1-Phenyl-2-methoxyäthan pro ml Methanol) hinzugefügt, mit Wasser verdünnt, mit Äther aufgearbeitet (vgl. 14.1.) und gaschromatographisch analysiert.

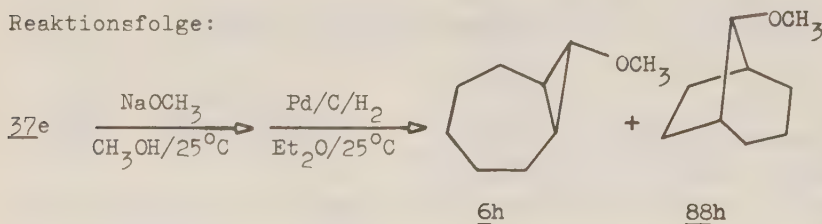
GC (F 20, 12 G 3, 100°C und 50 m CW + KOH, 100°C)

Verbindung	t _R (min)		Ausbeute in % d.Th.
	12G3	CW+KOH	
<u>153h</u>	17,2	12,9	39
<u>37h</u>	26,3	21,5	12,5
Standard	29,6	33,2	-

Zusätzlich zu den beiden Hauptprodukten treten noch unbekannte kleinere Peaks auf, deren Anteil jeweils unter 1% liegt. Die Produkte der schwach basischen Desaminierung 39h und 40h sind nicht einwandfrei nachzuweisen, da sie nur auf einer Säule (10 G 10) bei niedriger Temperatur (70°C) unzersetzt chromatographiert werden können.

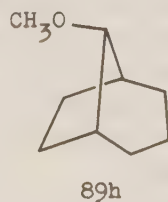
Katalytisches Hydrieren der Desaminierungsprodukte mit 10% Palladium auf Kohle führt zu folgenden Verbindungen:

Reaktionsfolge:



GC (F 20, 12 G 3, 100°C und 50 m CW + KOH, 100°C)

Verbindung	t _R (min)		Ausbeute in % d.Th.
	12G3	CW+KOH	
<u>88h</u>	20,6	14,5	41
<u>6h</u>	22,2	15,8	10
Standard	29,6	33,2	-
<u>89h</u>	19,7	13,9	0



Der Nachweis von 88h (siehe 23.10.) und 6h (siehe 23.16.) erfolgt durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen einer authentischen Probe. Anti-8-Methoxy-bicyclo[3.2.1.]octan

(89h) ist nicht vorhanden (siehe 23.11.). Der Anteil an unbekannten Nebenprodukten ist nach der Hydrierung gestiegen. (Sechs unbekannte Methyläther, von denen einer durch Vergleich der Retentionszeit als Methoxy-cyclooctan (74h) identifiziert wird.)

Für einen präparativen Ansatz werden 470 mg (2,4 mMol) 37e in 12,5 ml Methanol zu 25 ml 0,45 molarer Natriummethylatlösung getropft und wie oben aufgearbeitet. Die beiden Hauptprodukte werden durch PGC in reiner Form isoliert und durch ihre Spektren charakterisiert. In einem Kontrollversuch wird sichergestellt, daß sich 37h bis 200°C nicht in 153h umlagert. Dazu werden je 20 µl 37h in Tetrachlorkohlenstoff i. V. in Ampullen eingeschmolzen und drei Stunden bei 100° ±6°C und 200° ±10°C thermolysiert. Gaschromatographisch (F 20, 12 G 3, 100°C) kann nachher in keiner der drei Proben 153h nachgewiesen werden. Andere Umlagerungsprodukte treten ebenfalls nicht auf.

Spektren des **syn-8-Methoxy-bicyclo[3.2.1.]oct-6-ens** (153h)⁸⁸⁾

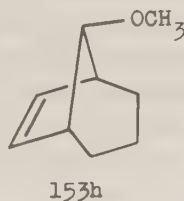
GC (90-P, 6 m 20% CW + KOH, 110°C) t_R = 15 min

Reinheit 98%

IR (Film): 3055/2980/2930/2860/2820/1590/1455/1365/1350/1230/1205/1125/1095/1070/1040/1015/980/800/735/705 cm⁻¹
(Abb. 24.8.)

PMR (CCl₄) (Abb. 24.9.):

δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
5,94	t(J=1,5Hz)	H ₆ , H ₇	2
3,51	t(J=5,2Hz)	H ₈	1
3,35	s	-OCH ₃	3
2,43	m(breit)	H ₁ , H ₅	2
1,9-0,8	m(breit)	H ₂ -H ₄	6



Spektren des exo-8-Methoxy-bicyclo[5.1.0.]oct-2-ens (37h)

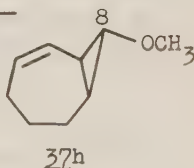
GC (90-P, 6 m 20% CW + KOH, 110°C) $t_R = 29 \text{ min}$

Reinheit 97%

IR (CCl_4): 3000/2930/2865/2820/1655/1450/1420/1365/1205/
1135/1065/995/930/710/695 cm^{-1}

PMR (CCl_4) (Abb. 24.10.):

δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
5,75	d,m(breit, $J=11,5\text{Hz}$)	H_2	1
5,45	d,t($J=4,8\text{Hz}; 11,5\text{Hz}$)	H_3	1
3,28	s	$-\text{OCH}_3$	3
2,78	t($J=2,6\text{Hz}$)	H_8	1
2,3-1,2	m(breit)	$\text{H}_1, \text{H}_4-\text{H}_7$	8



Massenspektrum (GC-MS-Kopplung):

m/e	27	28	29	32	39	41	45	52	54	56	65	67	71	77
%	38	69	12	12	57	66	74	15	22	14	20	41	48	49

m/e	78	79	91	93	95	97	105	106	109	110	123	138
%	77	66	100	42	27	12	18	64	24	13	24	27

Zuordnung einiger Ionen und mögliches Fragmentierungsschema:

138 = Molekülion ($\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$) = M^+

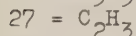
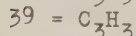
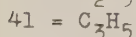
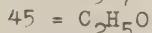
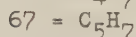
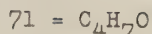
123 = $\text{M}^+ - [\cdot\text{CH}_3] = \text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}$

106 = $\text{M}^+ - [\text{CH}_2\text{OH}] = \text{C}_8\text{H}_{10}$

105 = $106 - [\cdot\text{H}] = \text{C}_8\text{H}_9$

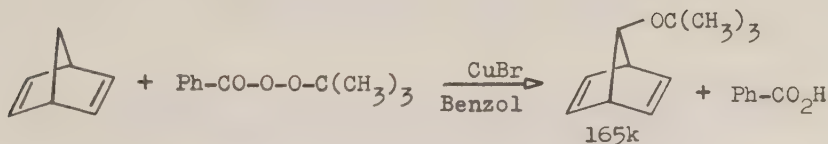
91 = $105 - [:\text{CH}_2] = \text{C}_7\text{H}_7$

78 = $106 - [\text{CH}_2=\text{CH}_2] = \text{C}_6\text{H}_6$



15. Darstellung von Bicyclo[3.2.1.]octa-2,6-dien-8-ontosylhydrazon (135s)

15.1. 7-t-Butoxy-norbornadien (165k)¹³⁴⁾



In einem 2 l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Rührer, Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr werden 300 g (3,26 Mol) Norbornadien (vor Gebrauch nicht destilliert), 1,5 g frisch reduziertes Kupfer(I)bromid (siehe 15.1.1.) und 500 ml Benzol p.A. gemischt. Unter Rühren wird in einer Stickstoffatmosphäre zum Rückfluß erhitzt und innerhalb einer Stunde 245 g (1,26 Mol) t-Butylperbenzoat in 100 ml Benzol p.A. zutropft. Die Lösung wird sofort blau. Nach Ende des Zutropfens wird noch 30 Minuten refluxiert, dann abgekühlt und durch ein IR-Spektrum die Abwesenheit von t-Butylperbenzoat geprüft. Die Kupfersalze werden durch dreimaliges Waschen mit je 300 ml gesättigter Natriumchloridlösung entfernt. Anschließend wird dreimal mit je 300 ml 10%iger Natriumhydroxidlösung (Entfernen der Benzoesäure) und zweimal mit 150 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Benzol bei 200 - 300 Torr über

eine 30 cm Füllkörperkolonne soweit wie möglich entfernt und der gelbbraune Rest im Hochvakuum kurzwegdestilliert. (Badtemperatur nicht über 80°C!) Die Kurzwegdestillation dauert mehrere Stunden, da eine beträchtliche Menge viskoser, hochsiedender Materialien zurückbleibt, aus denen das farblose Produkt nur langsam herausdestilliert (hinter einer Schutzscheibe arbeiten!). Das so gewonnene Destillat wird anschließend i.V. über eine 10 cm-Vigreuxkolonne fraktioniert (Kp.: 58° - 61°C/9 Torr).

Ausbeute 57 g (27% d.Th.)

GC (90-P, 6 m 20% CW + KOH, 120°C) t_R = 15 min
(F 20, 12 G 3, 90°C) t_R = 20,8 min

IR (Film): 3125/3100/3070/2975/2940/2875/1545/1470/1390/1365/
1320/1260/1225/1205/1190/1105/1060/1030/960/905/
815/730/660 cm^{-1}

PMR (CCl_4):

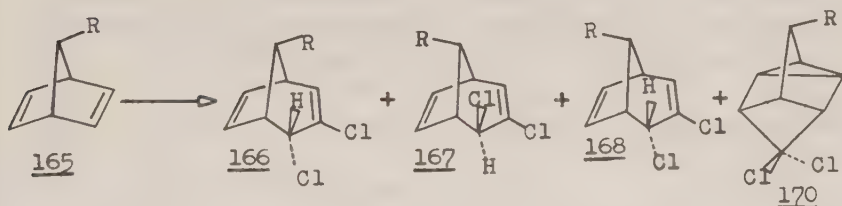
δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
6,65	t(J=2,2Hz)	H_2, H_3 (anti)	2
6,50	t(breit, J=2Hz)	H_5, H_6 (syn)	2
3,75	s (breit)	H_7	1
3,32	m (breit)	H_1, H_4	2
1,10	s	$-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$	9

Das PMR-Spektrum zeigt für die zur t-Butoxygruppe anti-ständigen olefinischen Protonen den A_2 Teil eines A_2X_2 -Systems als scharfes Triplet. Die beiden anderen olefinischen Protonen, die syn zur t-Butoxygruppe stehen, zeigen ein durch Fernkopplung mit H_7 verbreitertes Triplet. Dies ist für 7-substituierte Norbornadiene und Norbornene charakteristisch¹³⁵).

15.1.1. Kupfer(I)bromid¹³⁶⁾

Ca. 10 g altes, schwarzbraunes Kupfer(I)bromid (oder Kupfer-(II)bromid) wird im Mörser mit einigen Tropfen 1 n Schwefelsäure zu einer Paste verrieben und in 1 l Wasser eingerührt, das 3 g Natriumsulfit und 10 ml konzentrierte Bromwasserstoffsäure enthält. Der feine Niederschlag wird über eine Glasfritte G 3 abdekantiert, mit verdünnter, wässriger Natriumsulfitlösung (3 x), Eisessig (5 x), absolutem Äthanol (3 x) und absolutem Äther (5 x) gewaschen. Der Niederschlag soll dabei immer mit Waschflüssigkeit bedeckt sein. Trocknen i.V. liefert ein hellgrünes Produkt.

15.2. 3,4-Dichlor-8-t-butoxy-bicyclo[3.2.1.]octa-2,6-dien (166-168k) und 4,4-Dichlor-7-t-butoxy-tetracyclo [3.3.0.0.^{2,8}0.^{3,6}]octan (170k)⁷⁹⁾



k : R = $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$

Unter starkem Rühren (Vibromischer) tropft man eine Lösung von 88 g (2,2 Mol) Natriumhydroxid in 88 g Wasser bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 36 g (0,22 Mol) 165k und 3,8 g (8,3 mMol) Adogen 464 (Fluka, MG 457)¹³⁷⁾ in 264 g (2,2 Mol) Chloroform. Dann erwärmt man während 51 Stunden auf 50°C. Von Zeit zu Zeit gibt man ca. 1 g Katalysator zu. Zur Aufarbeitung wird die braune Emulsion in eine Aufschlämmung von Kieselgel 60 (Merck) in Methylenchlorid gegeben, über eine kurze eben-

falls mit Kieselgel gefüllte Säule abfiltriert und gründlich mit Methylenchlorid eluiert. Die organische Phase wird mit Wasser neutral gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer i.V. konzentriert. Destillation i.V. liefert 17,6 g (32% d. Th.) einer rotbraunen Flüssigkeit (Siedebereich $60^{\circ} - 105^{\circ}\text{C}/0,001 \text{ Torr}$).

GC (F 20, 10 G 10, 140°C)

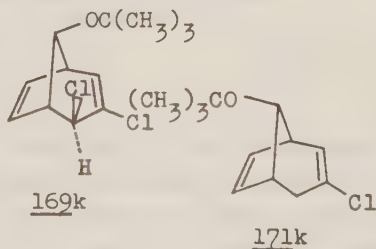
Verbindung	t_R (min)	%	Die Produktverhältnisse unterliegen je nach der Darstellung (Raumtemperatur oder 50°C) kleinen Schwankungen von ca. $\pm 1\%$.
<u>167k</u>	14,3	23	
<u>170k</u>	14,7	31	
<u>166k</u>	16,1	40	
<u>168k</u>	18,2	6	

Um die Produktanalyse zu erleichtern wird ein Teil der isomeren Dichloride 166k - 170k mit überschüssigem Lithiumaluminiumhydrid während 65 Stunden bei Raumtemperatur reduziert. (Entfernen des allyl-ständigen Chloratoms analog zur Darstellung von 3-Halo-bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien⁸³).

Die Produktanalyse liefert:

GC (F 20, 10 G 10, 140°C)

Verbindung	t_R (min)	%
<u>171k</u>	7,1	28
<u>170k</u>	14,7	26
<u>166k</u>	16,1	42
<u>168k</u>	18,2	4



Durch PGC können 170k und 171k in ausreichender Reinheit isoliert werden. 166k lagert sich unter den Bedingungen in 169k um.

GC (90-P, 6 m 20% SE 52, 160°C)

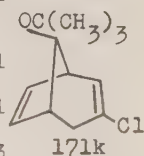
Verbindung	t_R (min)	Die Struktur von <u>169k</u> und <u>171k</u> wird durch PMR- und IR-Spektren eindeutig bewiesen, während die Struktur des tetracyclischen Epimeren <u>170k</u> erst aus den nachfolgenden Reaktionen hervorgeht (Reduktion, Ätherspaltung, Oxidation zum Keton).
<u>171k</u>	38	
<u>170k</u>	77	
<u>169k</u>	86	

Spektren des anti-8-t-Butoxy-3-chlor-bicyclo[3.2.1.]octa-2,6-diens (171k)

IR (Film): 3050/2960/2870/2830/1625/1585/1465/1425/1390/1360/1330/1290/1245/1195/1165/1100/1080/1030/1005/965/945/880/860/840/830/780/760/725/710 cm^{-1}

PMR (CCl_4):

δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
6,20	d,d(breit, $J=6\text{Hz}$; 3Hz)	H_7 teilweise	2
6,09	d,d(breit, $J=6\text{Hz}$; 2Hz)	H_2 überlagert	2
5,85	d,d(breit, $J=6\text{Hz}$; 2Hz)	H_6	1
3,92	s (breit)	H_8	1
2,9-2,4	m (breit)	$\text{H}_1, \text{H}_5, \text{exo-H}_4$	3
2,35-2,1	d(breit, $J=3\text{Hz}$)	endo- H_4	1
1,15	s	$-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$	9



Interpretation der Spektren:

Die starke IR-Bande bei 1625 cm^{-1} weist die Verbindung als Vinylchlorid aus¹²⁴). Die $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung bei 1585 cm^{-1} wird der C_6-C_7 -Doppelbindung zugeordnet und ist charakteristisch für Bicyclo[3.2.1.]octa-2,6-dienderivate. Die anderen Banden haben die erwartete Lage.

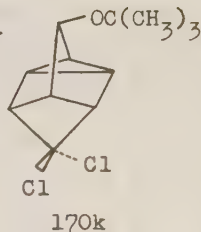
Im PMR-Spektrum beweist das Singulett von H_8 die anti-Stellung der t-Butoxygruppe, während H_7 wie bei allen Bicyclo[3.2.1.]octa-2,6-dienen als charakteristisches Dublett von Dubletts erscheint^{43, 79, 132}.

H_2 zeigt nur eine von zwei möglichen allyl-Kopplungen ($J_{2,4}(\text{exo}) = 2 \text{ Hz}$, $J_{2,4}(\text{endo}) \approx 0$). Zur Zuordnung von H_4 vergleiche das PMR-Spektrum von 78h (siehe 12.6.).

Spektren des 7-t-Butoxy-4,4-dichlor-tetracyclo[3.3.0.0.^{2,8}0.3,6]octans (170k)⁷⁹

IR (Film): 3060/2970/2930/1470/1390/1365/1265/1200/1090/905/865/850/820/805/715/680 cm^{-1}

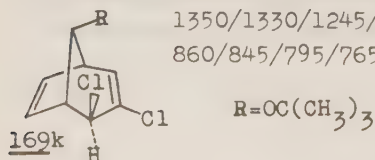
PMR (CCl_4):

δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl	
4,05	s (breit)	H_7	1	
3,3-3,05	m (breit)	H_3, H_5 ?	1	
2,9-2,6	m (breit)		1	
2,45-2,25	m (breit)	H_6 ?	1	
2,0-1,5	m (breit)	H_1, H_2, H_8 ?	3	
1,17	s	$-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$	9	

Der Zuordnungsvorschlag beruht lediglich auf der chemischen Verschiebung, da die Signale keine Kopplungskonstanten erkennen lassen.

Spektren des syn-8-t-Butoxy-exo-3,4-dichlor-bicyclo[3.2.1.]octa-2,6-diens (169k)

IR (Film): 3060/2970/2870/1640/1625/1590/1470/1460/1390/1365/1350/1330/1245/1195/1085/1025/1005/935/895/870/860/845/795/765/755/710 cm^{-1}



PMR (CCl_4):

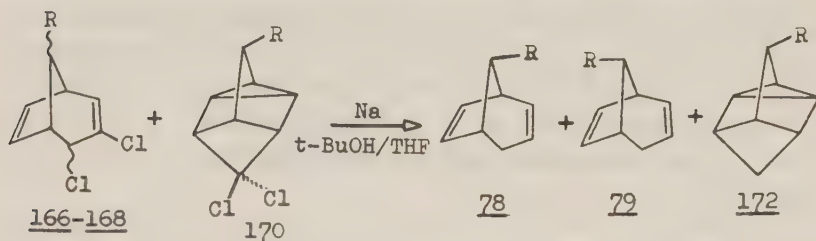
δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
6,45	d, d ($J=3,3\text{Hz}; 6,5\text{Hz}$)	H_7	1
6,15	d (breit, $J=7\text{Hz}$)	H_2 teilweise	2
6,04	d, d ($J=3,3\text{Hz}; 6,5\text{Hz}$)	H_6 überlagert	
4,65	d (breit, $J=5,2\text{Hz}$)	H_4	1
4,12	t (breit, $J=4,5\text{Hz}$)	H_8	1
2,97	q (breit, $J=4,5\text{Hz}$)	H_1	1
2,68	d, t (breit, $J=3,3\text{Hz}; 7\text{Hz}$)	H_5	1
1,21	s	$-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$	9

Interpretation der Spektren:

Das IR-Spektrum ist dem der Verbindung 171k ähnlich. Die Aufspaltung der "Vinylchlorid"-Bande ($1640/1625\text{ cm}^{-1}$) ist ungeklärt. Die syn-Stellung der t-Butoxygruppe folgt aus der Tripletttaufspaltung des α -Protons (H_8)^{43, 79, 132}). Die Multiplizität der olefinischen Protonen und des H_4 -Protons ist identisch mit der von exo-4-Methoxy-3-deuterobicyclo[3.2.1.]octa-2,6-dien¹²⁾, woraus die exo-Stellung des Chlors abgeleitet wird.

Durch analytische Gaschromatographie (F 20, 10 G 10, 140°C) wird vor und nach der PGC-Trennung keine genaue Übereinstimmung der Retentionszeiten festgestellt. (Differenz 0,5 Minuten). Dies ist das einzige Indiz für die Umlagerung von 166k. Für die weitere Synthese ist die Stereochemie von C_4 ohne Bedeutung.

15.3. 8-t-Butoxy-bicyclo[3.2.1.]octa-2,6-dien (78, 79k) und 7-t-Butoxy-tetracyclo[3.3.0.0.^{2,8}0.^{3,6}]octan (172k)⁷⁹⁾



k : R = OC(CH₃)₃

Zu einer gerührten Lösung von 17,5 g (70 mMol) Dichlorid 166k-168k und 96,3 g (1,3 Mol) über Natrium destilliertem t-Butanol in 600 ml Tetrahydrofuran (über Natrium getrocknet) werden unter einer trockenen Stickstoffatmosphäre 25,8 g (1,12 Mol) Natrium in kleinen Stücken gegeben¹²⁾. Dann erhitzt man 14 Stunden unter Rückfluß, kühlt auf 0°C ab und zersetzt das überschüssige Natrium zunächst mit Methanol, dann mit Wasser. Nach beendeter Zersetzung füllt man mit Wasser auf 2 l auf, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wässrige Phase viermal mit Äther. Die vereinten organischen Lösungen werden mit Natriumchloridlösung neutral gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und über eine 20 cm-Vigreuxkolonne eingengt. Der Rest wird ohne Kolonne i.V. destilliert (Kp.: 50° - 65°C/2 Torr).

Ausbeute 10g (80% d. Th.)

GC (90-P, 6 m 20% CW + KOH, 100°C; F 20, 12 G 3, 100°C und 50 m CW + KOH, 80°C)

Verbindung	t _R (min)			%
	12 G 3	CW + KOH	90-P	
<u>78k</u>	40,4	18,3	37	44
<u>79k</u>	49,7	23,2	51	29
<u>172k</u>	52,0	25,8	70	27

Aus dem Nachlauf des Destillats (ca. 0,8 g) kann durch PGC (90-P, 6 m 20% CW + KOH, 160°C, $t_R = 38$ min) exo,syn-4,8-Di-t-butoxy-bicyclo[3.2.1.]octa-2,6-dien isoliert werden. Die Verbindung wird durch IR-, PMR- und Massenspektrum charakterisiert.

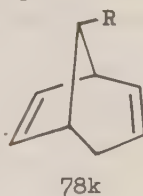
Die drei isomeren t-Butyläther 78, 79k und 172k werden durch PGC getrennt und spektroskopisch identifiziert.

Spektren des syn-8-t-Butoxy-bicyclo[3.2.1.]octa-2,6-diens
(78k)

IR (Film): 3050/3030/2970/2930/1635/1585/1460/1390/1360/1255/
1240/1200/1175/1110/910/895/775/730/670 cm^{-1}

PMR (CCl_4):

δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
6,25	d,d ($J=3,2\text{Hz}; 6,3\text{Hz}$)	H_7	1
5,8-5,3	m (breit)	$\text{H}_2, \text{H}_3, \text{H}_6$	3
3,98	t (breit, $J=4,4\text{Hz}$)	H_8	1
2,5-2,05	m (breit)	$\text{H}_1, \text{H}_5, \text{exo-H}_4$	3
1,95-1,6	m (breit)	endo- H_4	1
1,20	s	$-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$	9



Beide Spektren stimmen mit Literaturdaten überein¹³²⁾ (vgl. dazu das PMR-Spektrum von 78h in Abschnitt 12.6.).

Spektren des anti-8-t-Butoxy-bicyclo[3.2.1.]octa-2,6-diens
(79k)⁷⁹⁾

IR (Film): 3055/3020/2970/2880/1625/1590/1465/1425/1390/1360/
1255/1195/1175/1105/1080/995/975/895/880/785/685/
670 cm^{-1}

PMR (CCl_4):

δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
6,1	d,d(breit, $J=2,8\text{Hz}$; $5,6\text{Hz}$)	H_7	2
5,93	d,m(breit, $J=8\text{Hz}$)	H_2	
5,6	d,d($J=2,4\text{Hz}$; $5,6\text{Hz}$)	H_6	1
5,17	d,m(breit, $J=8\text{Hz}$)	H_3	1
3,94	s	H_8	1
2,6-2,1	m (breit)	$\text{H}_1, \text{H}_5, \text{exo-}\text{H}_4$	3
1,8-1,5	m (breit)	endo- H_4	1
1,17	s	$-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$	9

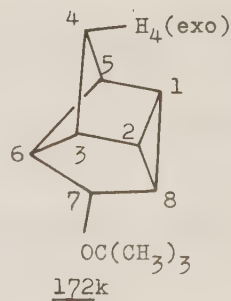
Zur Interpretation der Spektren vergleiche 171k in Abschnitt 15.2.

Spektren des 7-t-Butoxy-tetracyclo[3.3.0.0.^{2,8}.^{3,6}]octans
(172k)⁷⁹⁾

IR (Film): 3050 Schulter/3025/2970/2920/2855/1455/1385/1360/
1285/1250/1230/1195/1070/1050/1025/965/915/880/
815/800/745 cm^{-1}

PMR (CCl_4):

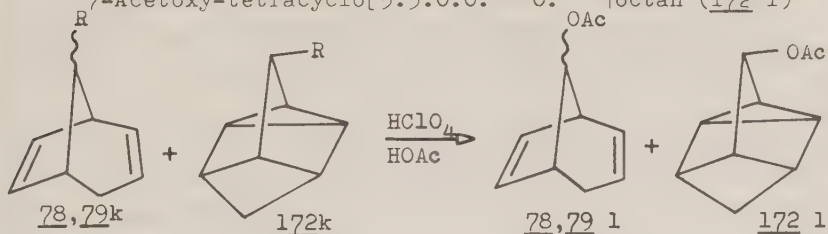
δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
4,42	t(breit, $J=4,5\text{Hz}$)	H_7	1
2,13	d($J=11\text{Hz}$)	exo- H_4	1
1,9-1,0	m(breit)	aliphatic.-H	16
1,18	s	$-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$	



Interpretation des PMR-Spektrums:

Die geminale Kopplungskonstante zwischen exo-H_4 und endo-H_4 beträgt nur 11 Hz. Die unterschiedliche chemische Verschiebung (exo-H_4 bei tieferem Feld als endo-H_4) kann mit der Entschirmung durch den Cyclopropanring erklärt werden (vgl. dazu die Spektren von $\text{exo- und endo-4-Methoxy-tetracyclo[3.3.0.0.2,8.0.3,6]octan}^{12})^*)$. Exo-H_4 koppelt nicht mit seinen vicinalen Nachbarn, im Gegensatz zu 172 l,m und 173p (siehe 15.4. - 15.6.) mit weniger sperrigen 7-Substituenten. Ungewöhnlich ist ebenfalls das Triplet des α -Protons (H_7), da es in anderen Verbindungen dieses Typs als etwas verbreitertes Singulett erscheint (vgl. dazu die kleine Kopplungskonstante (1,6 Hz) im entsprechenden Chlorid¹⁹³⁾).

15.4 8-Acetoxy-bicyclo[3.2.1.]octa-2,6-dien (78,79 l)⁴³⁾ und 7-Acetoxy-tetracyclo[3.3.0.0.2,8.0.3,6]octan (172 l)⁷⁹⁾



k: $\text{R} = \text{OC}(\text{CH}_3)_3$

*) Auf die Verwandtschaft der Verbindungen 172k, l, m mit 4,4-Difluor-tetracyclo[3.3.0.0.2,8.0.3,6]octan⁸⁰⁾ sei kurz hingewiesen: die chemische Verschiebung der Fluoratome unterscheidet sich um 18,9 ppm, wobei das exo Fluoratom stärker entschirmt ist; die starke Wechselwirkung (Abschirmung) des endo -Fluoratoms mit dem Cyclopropanring drückt sich hier zusätzlich in der großen Kopplungskonstante zwischen H_8 und endo-F_4 aus (9,8 Hz).

Eine eiskalte Lösung von 6,6 g (37 mMol) Äthergemisch 78, 79k und 172k in 60 ml Eisessig und 20 ml Acetanhydrid gibt man schnell zu 10 g 70%iger Perchlorsäure, die auf 0°C gekühlt und stark gerührt wird⁴³). Nach zwei Minuten gießt man auf eine Mischung aus ca. 60 g Eis und 30 ml Äther und versetzt anschließend vorsichtig mit verdünnter Natronlauge (25 g NaOH in 150 ml H₂O). Die Produkte werden durch mehrmaliges Extrahieren mit Äther isoliert, mit verdünnter Natronlauge und Wasser neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und Kurwegdestillation i.V. gibt 5,6 g (92% d. Th.) farbloses Acetatgemisch.

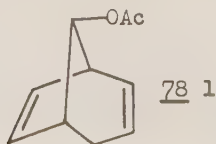
GC (90-P, 6 m 20% CW, 150°C, F 20, 10 G 10, 110°C und 12 G 3, 130°C)

Verbindung	t _r (min)			%	
	90-P	10G10	12G3	10G10	12G3
<u>78</u> 1	50	7,8	14,8	60	53
<u>172</u> 1	57	9,2	16,7	14	47
<u>79</u> 1	63	8,6		26	

Durch PGC werden die Acetate 78, 79, 172 1 getrennt und spektroskopisch identifiziert.

Spektren des syn-8-Acetoxy-bicyclo[3.2.1.]octa-2,6-diens (78 1)

IR (Film): 3050/3030/2950/2890/2820/1735/1630/1585/1425/1375/
1305/1245/1175/1060/1045/900/775/735/685 cm⁻¹



PMR (CCl_4):

δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
6,28	d,d($J=3\text{Hz}; 6,4\text{Hz}$)	H_7	1
6,0-5,6	m(breit) und d,d($J=3\text{Hz}; 6,4\text{Hz}$)	H_2 H_6	2
5,6-5,25	d,m(breit, $J=11\text{Hz}$)	H_3	1
4,95	t(breit, $J=4,7\text{Hz}$)	H_8	1
2,9-2,4	m(breit)	H_1, H_5	2
2,25-1,5	m(breit)	H_4	5
2,0	s	-OAc	

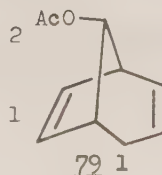
Beide Spektren stimmen mit den Literaturdaten überein⁴³⁾.

Spektren des anti-8-Acetoxy-bicyclo[3.2.1.]octa-2,6-diens
(79 1)

IR (Film): 3055/3030/2955/2890/2830/1725/1625/1590/1430/1370/
1360/1315/1250/1180/1045/975/885/740/700/675/640
 cm^{-1}

PMR (CCl_4):

δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
6,18	d,d,d($J=1\text{Hz}; 2,7\text{Hz}; 6\text{Hz}$)	H_7	2
5,98	d,m(breit, $J=7\text{Hz}$)	H_2	1
5,63	d,d,d(breit, $J=1\text{Hz}; 2,5\text{Hz}; 6\text{Hz}$)	H_6	1
5,3	d,m(breit, $J=9\text{Hz}$)	H_3	1



Fortsetzung der Tabelle von Seite 137

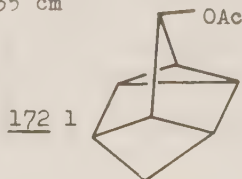
δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
4,97	s	H ₈	1
2,85-2,6	m(breit) J=16Hz	H ₁ , H ₅	3
2,5-2,25	m(breit)	exo-H ₄	
2,2-1,6	d,m(breit,J=16Hz)	endo-H ₄	4
1,95	s	-OAc	

Interpretation der Spektren:

Neben der IR-Bande bei 1725 cm^{-1} , die der Acetoxygruppe zu zuordnen ist, erscheinen die für Bicyclo[3.2.1.]octa-2,6-dienderivate charakteristischen, um ca. 35 cm^{-1} getrennten Doppelbindungsabsorptionen ($1625/1590\text{ cm}^{-1}$). Im PMR-Spektrum weist neben dem Singulett von H₈ auch das **sechslinien**Signal von H₇ auf die anti-Stellung der Acetoxygruppe hin. Die Kopplungskonstante $J_{7,8} = J_{6,8} = 1\text{ Hz}$ ist bei 79 1, im Gegensatz zu anderen Derivaten der anti-Reihe, gut zu beobachten. Die gleiche Aufspaltung der olefinischen Signale wird auch bei einigen 7-substituierten Norbornadien- und syn-7-substituierten Norbornenderivaten festgestellt¹³⁵⁾ (siehe 15.1.).

Spektren des 7-Acetoxy-tetracyclo[3.3.0.0.^{2,8}0.^{3,6}]octans
(172 1)⁷⁹⁾

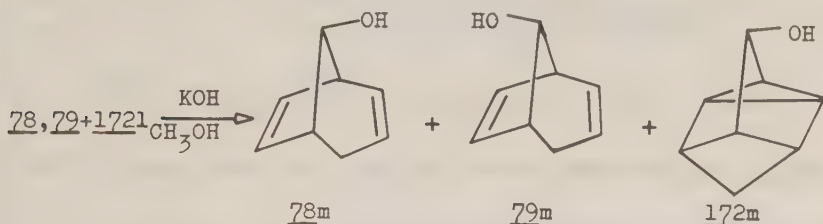
IR (Film): 3055/2970/ 2870/1730/1430/1375/1360/1240/1155/
1045/980/910/850/790/735 cm^{-1}



PMR (CCl₄):

δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
4,8	s (breit)	H ₇	1
2,85-2,3	m (breit)	aliphatische H	2
2,25-1,6	m (breit)		9
1,98	s	-OAc	

15.5. Bicyclo[3.2.1.]octa-2,6-dien-8-ol (78, 79m) und
Tetracyclo[3.3.0.0.^{2,8}0.^{3,6}]octan-7-ol (172m)



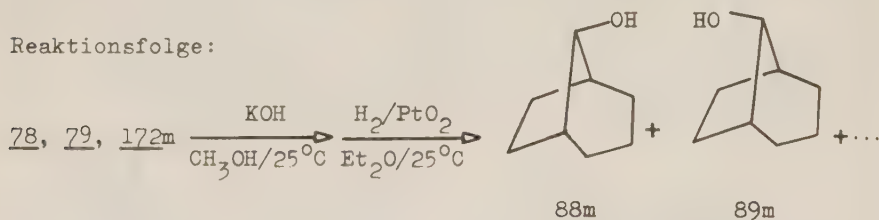
2,4 g (14,6 mMol) der nach 15.4. hergestellten Acetate 78, 79, 172 1 werden in 60 ml Methanol, 4 ml Wasser und 4 g Kaliumhydroxid 60 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird mit 250 ml Wasser verdünnt, fünfmal mit Äther extrahiert und die vereinten organischen Phasen mit Wasser neutral gewaschen. Trocknen über Magnesiumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels lassen 1,3 g (73% d. Th.) gelbes Öl zurück, das durch Kurzwegdestillation i.V. gereinigt wird.

GC (90-P, 6 m 20% CW + KOH, 150°C; F 20, 50 m CW + KOH, 120°C)

Verbindung	t _R (min)		%
	90-P	F20	
<u>78m</u>	20	21,9	58
<u>79m</u>	25	27,7	28
<u>172m</u>	28	31,9	14

Durch PGC können die drei isomeren Alkohole getrennt werden. 78m ist nur zu ca. 80% rein, wie an den Gaschromatogrammen, Spektren und der Schmelzpunktniedrigung festgestellt wird. Nach katalytischem Hydrieren des rohen Alkoholgemisches ($\text{PtO}_2/\text{Et}_2\text{O}$) wird syn- und anti-Bicyclo[3.2.1.]octan-8-ol (siehe 23.10.3. und 23.10.1.) gaschromatographisch nachgewiesen.

Reaktionsfolge:



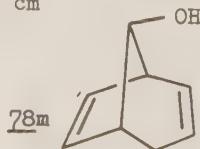
GC (F 20, 50 m CW + KOH, 130°C und 25 m CW + KOH, 110°C)

Verbindung	t_R (min)	
	25m CW + KOH	50m CW + KOH
<u>89m</u>	11,9	29,5
<u>88m</u>	13,5	33,4

Spektren des syn-Bicyclo[3.2.1.]octa-2,6-dien-8-ols (78m)⁴³⁾

Schmp.: $65^\circ - 68^\circ\text{C}$ (Lit.⁴³⁾ $72^\circ - 73^\circ\text{C}$)

IR (CCl_4): 3560/3450/3060/3035/2950/2895/2830/1625/1585/
1400/1390/1380/1300/1225/1215/1175/1085/1040/
920/900/730/710/685 cm^{-1}



PMR (CCl_4):

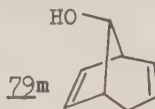
δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
6,25	d,d(J=3Hz;6,3Hz)	H_7	1
6,0-5,5	m(breit) und d,d(J=3Hz;6,3Hz)	H_2, H_3 H_6	3
4,17	t(breit, J=4,5Hz)	H_8	1
2,7-2,1	m(breit)	$\text{H}_1, \text{H}_5, -\text{OH}$	3
2,0-1,65	d,m(breit, J=10Hz)	exo- H_4	1
1,35-0,95	d,m(breit, J=10Hz)	endo- H_4	1

Beide Spektren stimmen mit Literaturdaten überein⁴³).

Spektren des anti-Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8-ols (79m)

IR (CCl_4): 3575/3450/3055/3030/2950/2890/2830/1625/1580/1430/
1395/1290/1220/1175/1105/1055/955/910/890/855/840/
700/675 cm^{-1}

PMR (CCl_4) (Abb. 24.11.):

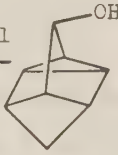


δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
5,95	d,d(breit, J=2,5Hz;6Hz)	H_7	1
5,67	d,m(breit, J=7Hz)	H_2	1
5,42	d,d(breit, J=1,8Hz;6Hz)	H_6	1
4,97	d,m(breit, J=9Hz)	H_3	1
3,75	s	H_8	1
2,55-2,15	m(breit) } J=18Hz	$\text{H}_1, \text{H}_5, -\text{OH},$	4
2,15-1,95	m(breit) }	exo- H_4	
1,95-1,35	d,m(breit, J=18Hz)	endo- H_4	1

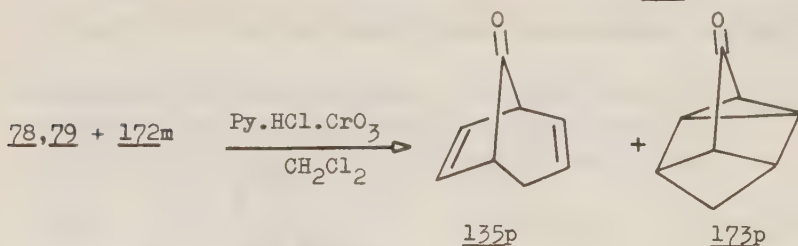
Spektren des Tetracyclo[3.3.0.0.^{2,8}0.^{3,6}]octan-7-ols (172m)⁷⁹⁾

IR (Film): 3300/3050/2965/2940/2870/1400/1345/1320/1275/1210/
1150/1065/1055/1035/990/955/925/850/790 cm⁻¹

PMR (CCl₄):

δ(ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl	
4,0	s	H ₇	1	
2,85-2,55	m (breit)	H ₆ ?	1	
2,55-2,2	m (breit)	exo-H ₄ ?	1	
2,2-1,4	m (breit)	aliphät.-H, OH	7	

15.6. Bicyclo[3.2.1.]octa-2,6-dien-8-on (135p)⁴³⁾ und
Tetracyclo[3.3.0.0.^{2,8}0.^{3,6}]octan-7-on (173p)⁷⁹⁾



Zu einer magnetisch gerührten Lösung von 8,5 g (39,5 mMol) Pyridiniumchlorochromat⁸⁵⁾ und 410 mg (5 mMol) Natriumacetat in 40 ml Methylenchlorid gibt man in einer Portion 1,6 g (13,1 mMol) Alkoholgemisch 78, 79, 172m in 20 ml Methylenchlorid. Nach 8 stündigem Rühren bei Raumtemperatur gibt man 150 ml trockenen Äther und eine Spatelspitze Aktivkohle hinzu. Man filtriert über ein mit Kieselgel gefülltes Faltenfilter ab und wäscht den schwarzen Rückstand in kleinen Portionen mit 150 ml absolutem Äther aus. Die Waschlösungen werden ebenfalls über Kieselgel abfiltriert. Die Lösungsmittel destilliert man bei Normaldruck über eine 20 cm-Vigreuxkolonne ab und trennt den Rückstand - nach Kurzweg-

destillation i.V. - durch PGC auf.

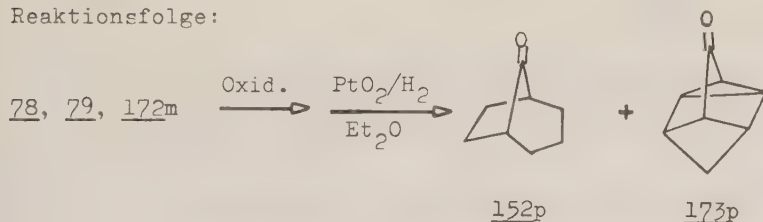
Ausbeute: 260 mg 135p und 30 mg 173p (zusammen 18% d.Th.)

GC (90-P, 6m 20% CW + KOH, 150°C; F 20, 50m CW + KOH, 130°C und 10 G 3, 90°C)

Verbindung	t _R (min)			%
	90-P	10G3	50m CW+KOH	
<u>135p</u>	20	12,4	19,0	78
<u>173p</u>	29	18,5	26,0	22

Nach Hydrieren des Rohgemischs (PtO₂ in Et₂O) kann gaschromatographisch Bicyclo[3.2.1.]octan-8-on nachgewiesen werden (siehe 23.10.2.).

Reaktionsfolge:



GC (F 20, 10 G 3, 90°C und 50m CW + KOH, 130°C)

Verbindung	t _R (min)	
	10G3	50m CW+KOH
<u>152p</u>	14,7	18,2
<u>173p</u>	18,5	26,0

Spektren des Bicyclo[3.2.1.]octa-2,6-dien-8-ons (135p)⁴³⁾

IR (CCl₄): 3060/3035/2965/2895/2830/1770/1625/1580/1435/1370/
 1305/1255/1220/1175/1170/1110/1095/1085/1035/995/
 970/915/900/840/670 cm⁻¹

Lit.⁴³⁾: $\nu_{C=O} = 1774 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C-H} = 673 \text{ cm}^{-1}$

PMR (CCl_4):

$\delta(\text{ppm})$	Signalform	Zuordnung	Anzahl
6,7	d,d(J=3Hz;7Hz)	H_7	1
6,35-5,8	m (breit) und d,d(J=2,6Hz;7Hz)	H_6, H_2	2
5,65-5,2	d,m(breit,J=9Hz)	H_3	1
2,85-2,4	m (breit)	$\text{H}_1, \text{H}_5, \text{exo-H}_4$	3
2,3-1,7	d,m(breit,J=17Hz)	endo- H_4	1

Spektren des Tetracyclo[3.3.0.0.^{2,8}0.^{3,6}]octan-7-ons (173p)

Massenspektrum:

m/e	27	39	51	55	65	75	79	91	92	119	120
%	8	23	10	8	18	6	7	100	25	8	30

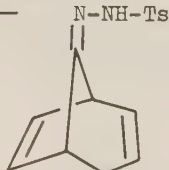
Fragmentierungsschema und Zuordnung einiger Ionen:

120 = Molekilion ($\text{M}^{\oplus}$)	= $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$	
92 = $\text{M}^{\oplus}-[\text{CO}]$	= C_7H_8	Charakteristisch ist die
91 = 92- $[\cdot\text{H}]$	= C_7H_7	starke CO-Abspaltung. Die
79 = 91- $[\text{C}]$	= C_6H_7	weiteren Fragmente leiten
65 = 91- $[\text{CH}\equiv\text{CH}]$	= C_5H_5	sich alle vom Tropylium-
51 = 79- $[\text{CH}_2=\text{CH}_2]$	= C_4H_3	(oder Benzyl-) kation ab
39 = 65- $[\text{CH}\equiv\text{CH}]$	= C_3H_3	($\text{C}_7\text{H}_7^{\oplus}$).
27 = 39- $[\text{C}]$	= C_2H_3	

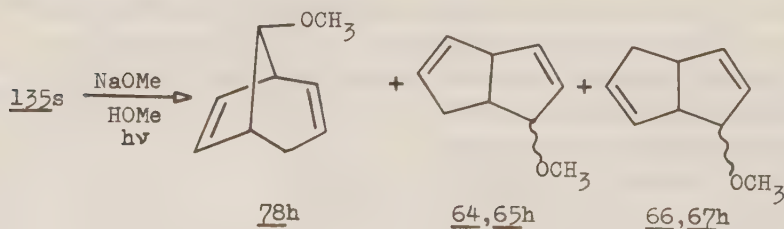
IR (Film): 3070/2985/2945/2875/1810/1765/1740/1675/1290/1270/
1160/1150/985/970/975/890/855/780/710/650 cm^{-1}

IR (KBr): 3420/3220/3065/3035/2980/2960/2920/2890/2830/1690/
1620/1595/1490/1400/1370/1345/1335/1295/1185/1175/
1170/1095/1030/1015/965/935/920/895/855/820/795/
785/730/665 cm^{-1}

PMR (Aceton- d_6):

δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl	 <u>135s</u>
7,8	d(J=8Hz)	aromat.-H	2	
7,4	d(J=8Hz)		2	
6,7	d,d(J=7Hz;3Hz)	H ₇	1	
6,25	d,d(J=7Hz;3Hz)	H ₆	2	
6,1-5,7	m (breit)	H ₂	1	
5,7-5,1	m (breit)	H ₃		
3,05-2,1	m (breit)	H ₁ , H ₄ , H ₅		
2,40	s	-CH ₃	7	

16. Photolytische Desaminierung des Tosylhydrazons 135s in verdünnter Natriummethylatlösung



68,7 mg (0,239 mMol) 135s werden in 4 ml 0,45 molarer (1,8 mMol) Natriummethylatlösung gelöst und in einem 20 ml fassenden Quarzringgefäß 45 Minuten bei 20°C bestrahlt (Pyrex Filter, $\lambda \geq 290$ nm, 350 W Quecksilberniederdrucklampe Q 81 der Firma Quarzlampengesellschaft Hanau). Nach beendeter Stickstoffentwicklung (5 ml = 87% d.Th.) wird 1 ml Standardlösung

(0,201 mMol 2-Methoxy-1-phenyläthan in 1 ml Methanol), zwei Spatelspitzen Natriumchlorid und 45 ml Wasser hinzugegeben. Fünfmal wird mit je 4 ml Äther extrahiert und die vereinten organischen Phasen zweimal mit je 8 ml Wasser neutral gewaschen. Nach Trocknen über Kaliumcarbonat wird gaschromatographisch analysiert. Ein Teil der Lösung wird über Nacht hydriert (10% Pd/C in Et₂O). (Zur Desaminierungsmethode vgl. Lit.: 12)

Alle Produkte werden durch gaschromatographischen Vergleich der Retentionszeiten mit denen authentischer Proben (vgl. 12.1. und 12.6.) nachgewiesen.

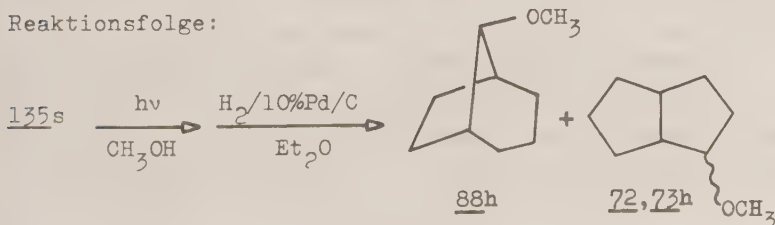
GC (F 20, 12 G 3, 90°C und 10 G 10, 80°C und 50m CW + KOH, 90°C)

Verbindung	t _R (min)			%
	12G3	10G10	50m CW+KOH	
<u>78h</u>	23,7	9,7	28,3	55
<u>65h</u>	27,5	10,7	33,8	2
<u>64h</u>	27,8	10,7	34,7	16
<u>66h</u>	28,4	10,9	35,3	25
<u>67h</u>	30,8	11,7	39,6	2
Standard	38,4	12,8	56,1	-

Die absolute Ausbeute beträgt 83% des Standards = 70% d.Th., wobei vorausgesetzt wird, daß alle Produkte und der Standard mit gleicher Empfindlichkeit angezeigt werden.

Nach der Hydrierung wird folgendes Gaschromatogramm aufgenommen:

Reaktionsfolge:

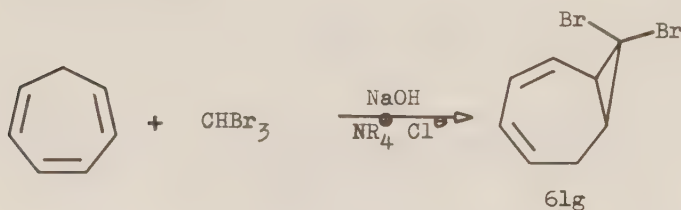


GC (F 20, 12 G 3, 90°C und 50m CW + KOH, 90°C)

Verbindung	t_R (min)		%
	12G3	50m CW+KOH	
<u>73h</u>	25,6	20,1	4
<u>72h</u>	25,9	20,8	41
<u>88h</u>	27,6	22,3	55

Die absolute Ausbeute beträgt jetzt 115% des Standards = 97% d.Th.. Dabei wird zusätzlich zur obigen Voraussetzung davon ausgegangen, daß sich der Standard während des Hydrierens nicht verändert.

17. Darstellung von 8,8-Dibrom-bicyclo[5.1.0.]octa-2,4-dien
(61g)⁹⁷⁾



Zu einer Mischung aus 200 g 50%iger Natronlauge (2,5 Mol), 100 ml Methylenchlorid, 92 g (1 Mol) Cycloheptatrien und 575 mg (2,5 mMol) Triäthylbenzylammoniumchlorid tropft man unter starkem Rühren 63 g (0,25 Mol) Bromoform¹³⁸⁾ in 100 ml Methylenchlorid. Man läßt ca. 20 Stunden bei Raumtemperatur rühren, gießt dann in 600 ml Wasser (oder eiskalte verdünnte Schwefelsäure¹³⁹⁾) und extrahiert mehrmals mit Methylenchlorid. Neutralwaschen der vereinten organischen Phasen mit Wasser, Trocknen über Magnesiumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer hinterlassen 55 g eines rotbraunen Produkts, das als Hauptverunreinigung ca. 25% Cycloheptatrien enthält (Ausbeute ca. 60% d.Th.). Kurzweg-

destillation i.V. bei möglichst niedriger Temperatur gibt 43 g hellgelbes Material, das bei der anschließenden fraktionierten Destillation über eine 10 cm-Vigreuxkolonne 18,1 g (28% d.Th.) 6lg liefert. (Zur Methode vgl. den Übersichtsartikel von E.V. Dehmlow⁸⁹⁾.)

Kp.: 68° - 72°C/0,002 Torr

$n_D^{25} = 1,5942$

Da bei dieser Art der Durchführung von phasentransfer-katalysierten Reaktionen häufig stabile Emulsionen gebildet werden⁸⁹⁾ (als mögliche Alternative vgl. Lit. 140), die durch Verdünnen mit Wasser nur schwer zu trennen sind, kann man auch folgendermaßen aufarbeiten:

Die braune Reaktionsmischung wird sorgfältig über eine kurze mit Kieselgel 60 (Merck) gepackte Säule abfiltriert und mit Methylenchlorid vollständig eluiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit gesättigter Ammoniumchloridlösung und Wasser neutral gewaschen und wie oben weiterverarbeitet.

Spektroskopische Daten des Dibromids 6lg:

GC (F 20, 10 G 10, 110°C) $t_R = 12,5$ min
GC (90-P, 2m 3% SE 30, 90°C) $t_R = 23$ min

IR (Film): 3015/2940/2905/2845/1605/1430/1235/1200/1070/1050/
805/740/685/650 cm^{-1}

PMR (CCl_4):

δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
6,4-5,6	m(breit)	$\text{H}_2, \text{H}_3, \text{H}_4, \text{H}_5$	4
2,75-2,05	m(breit)	$\text{H}_1, \text{H}_6, \text{H}_7$	4

IR- und PMR-Spektrum stimmen mit Literaturdaten überein⁹⁷⁾.

Elementaranalyse: $C_8H_8Br_2$ MG 263,98

%	berechnet	gefunden
C	36,40	36,56
H	3,05	3,12
Br	60,55	60,40

Als Nebenprodukt der Destillation⁹⁷⁾ und PGC tritt 1-Brom-benzocyclobuten¹⁴¹⁾ auf (HBr-Abspaltung), das bei 150°C durch PGC als alleiniges Produkt isoliert wird. Die analoge Reaktion des 8,8-Dichlor-bicyclo[5.1.0.]octa-2,4-diens (61i) ist ebenfalls bekannt⁹⁵⁾.

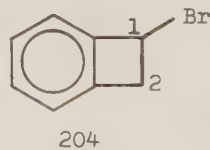
Spektren des 1-Brom-benzocyclobutens (204):

GC (90-P, 6m 20% QF1, 150°C) $t_R = 33$ min
 GC (F 20, 10 G 10, 110°C) $t_R = 9,6$ min

IR (Film): 3060/3020/2965/2925/2825/1600/1450/1420/1340/1275/
 1205/1190/1175/1160/970/905/870/745/700/640 cm^{-1}

PMR (CCl_4):

δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
7,4-6,9	m (breit)	aromat.-H	4
5,35	d, d(J=2Hz; 4,6Hz)	H ₁	1
3,80	d, d(J=14,5Hz; 4,6Hz)	H ₂ (anti zu Br)	1
3,40	d, d(J=14,5Hz; 2Hz)	H ₂ (syn zu Br)	1

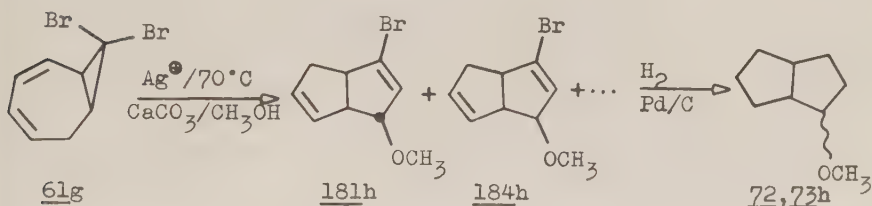


Das PMR-Spektrum stimmt mit dem in der Literatur¹⁴²⁾ beschriebenen überein. Dort findet man eine detaillierte Analyse des

ABX-Systeme von 1-substituierten Benzocyclobutenderivaten. Weitere PMR-Daten referiert J.L. Klundt⁹⁶⁾ in einer Zusammenfassung über Benzocyclobutene.

18. Solvolysen des 8,8-Dibrom-Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-diens (6lg)

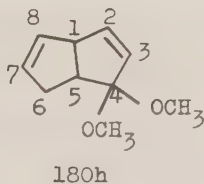
18.1. Solvolyse von 6lg mit Silberperchlorat in Methanol (vgl. Lit. 13, 24-26, 40, 154, 155)



A) 528 mg (? mMol) 6lg, 1,8 g (8 mMol) Silberperchlorat-Monohydrat und 1,3 g (13 mMol) Marmor werden in 4 ml trockenem Methanol eine Stunde bei 70°C gerührt. Aufgearbeitet wird nach 20.1.. Die gaschromatographische Analyse zeigt vier neue Substanzen an. Ausgangsmaterial ist nicht mehr vorhanden.

GC (F 20, 10 g 10, 110°C)

Verbindung	t_R (min)	%
<u>180h</u> (?)	21,2	9
<u>181h</u>	31,9	69
<u>184h</u>	35,7	9
?	51,6	13
<u>6lg</u>	50,4	0



Katalytisches Hydrieren mit Platindioxid in Äther führt zu

einem unübersichtlichen Produktgemisch, in dem neben verschiedenen Alkanen ein hochsiedendes Produkt überwiegt (enthält vermutlich noch Brom). Hydriert man mit 10% Palladium auf Kohle in Anwesenheit von Triäthylamin, so entsteht als alleiniges Produkt 72, 73h. Dies wird durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen einer authentischen Probe auf mehreren Säulen sichergestellt.

Der Strukturvorschlag für das Ketal 180h beruht lediglich darauf, daß nach 14-stündigem Rühren einer ätherischen Lösung mit verdünnter Salzsäure dieses Solvolyseprodukt im Gaschromatogramm nicht mehr zu sehen ist. Es erscheint eine neue Verbindung mit kürzerer Retentionszeit, während die anderen Produkte in ihrem Verhältnis unbeeinflusst bleiben.

Die Vinylbromide 181, 184h können unter Verlust durch PGC als gelbe Flüssigkeiten isoliert werden.

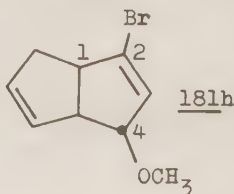
GC (90-P, 6m 20% SE 52, 160°C)

Verbindung	t_R (min)
<u>181h</u>	34
<u>184h</u>	52

Die Reinheit von 181h beträgt mehr als 98%, während 184h zu etwa 30% durch 181h verunreinigt ist.

Spektren des exo-4-Methoxy-2-brom-bicyclo[3.3.0.]octa-2,6-diens (181h):

IR (Film): 3050/2980/2920/2855/2820/1615/1450/1350/1305/1290/1190/1095/1065/945/900/840/750/695 cm^{-1}



PMR (CCl_4):

δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
5,92	t ($J=2,1\text{Hz}$)	H_3	1
5,67	s und m (breit)	H_6, H_7	1
4,1-3,95	m (breit)	H_4	1
3,8-3,0	m (breit)	H_1, H_5	5
3,32	s	$-\text{OCH}_3$	
2,6-2,3	m (breit)	H_8	2

Kopplungskonstanten:

$$J_{3,1} = J_{3,4} = 2,1 \text{ Hz}$$

Massenspektrum:

m/e	27	29	39	45	50	51	52	63	65	67	77	78	79
%	15	9	42	15	14	30	9	15	25	14	36	12	12

m/e	91	92	103	104	105	120	135	214	216
%	52	11	100	26	26	7	58	26	24

Zuordnung einiger Ionen und mögliches Zerfallsschema:

$$214/216 = \text{Molekülion} (\text{M}^+) = \text{C}_9\text{H}_{11}\text{OBr}$$

$$135 = \text{M}^+ - [\cdot\text{Br}] = \text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}^+$$

$$120 = 135 - [\cdot\text{CH}_3] = \text{C}_8\text{H}_8\text{O}^+$$

$$104 = 135 - [\cdot\text{OCH}_3] = \text{C}_8\text{H}_8^+$$

$$103 = 135 - [\text{CH}_3\text{OH}] = \text{C}_8\text{H}_7^+$$

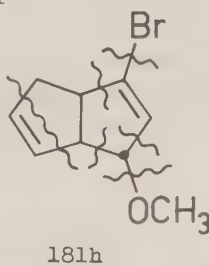
$$91 = 135 - [\text{CHOCH}_3] = \text{C}_7\text{H}_7^+$$

$$77 = 103 - [\text{CH}=\text{CH}] = \text{C}_6\text{H}_5^+$$

$$65 = 91 - [\text{CH}=\text{CH}] = \text{C}_5\text{H}_5^+$$

$$51 = 77 - [\text{CH}=\text{CH}] = \text{C}_4\text{H}_3^+$$

$$39 = 65 - [\text{CH}=\text{CH}] = \text{C}_3\text{H}_3^+$$



Interpretation der Spektren:

Das IR-Spektrum zeigt folgende Strukturelemente:

-OCH_3 (2820, 1095 cm^{-1})
 C=C-Br (1615 cm^{-1})
 C=C-H (3050, 750, 695 cm^{-1})
 $\text{-CH}_2\text{-}$ (2980, 2920, 2855 cm^{-1})

Das Massenspektrum bestätigt die Anwesenheit eines Bromatoms (Isotopenpeak 214/216) und einer Methoxygruppe (103/104/120). Auffallend ist die sukzessive Abspaltung von Acetylen aus den Ionen, die keinen Sauerstoff mehr enthalten. Dies kann als Hinweis auf den stark ungesättigten Charakter des Moleküls gelten.

Das PMR-Spektrum festigt die angegebenen Strukturelemente und beweist einen zweifach ungesättigten Bicyclus. Die Stellung des Broms kann ohne zusätzliche Entkopplungsexperimente nicht aus dem PMR-Spektrum bestimmt werden. Ein Vergleich mit der Solvolyse von 6lg in wässrigem Dioxan (18.2.) zeigt jedoch, daß sich das Bromatom und die Methoxygruppe im gleichen Ring der Bicyclo[3.3.0.]octanstruktur befinden müssen. Alternative Strukturen scheiden damit aus (vgl. dazu 12.2.).

Spektren des endo-4-Methoxy-2-brom-bicyclo[3.3.0.]octa-2,6-diens (184h):

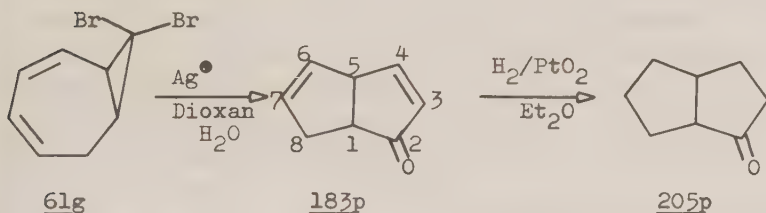
Von 184h kann nur sehr wenig isoliert werden. Das IR-Spektrum (70% rein) ist dem von 181h sehr ähnlich. Zusammen mit dem Ergebnis der hydrierenden Dehalogenierung, bei der auch 73h gefunden wird, ist das ein Hinweis auf die endo-Stellung der Methoxygruppe.

IR (Film): 3050/2975/2915/2850/2820/1615/1445/1355/1305/1290/
1260/1220/1190/1160/1115/1055/995/945/920/895/790
750/685 cm^{-1}

B) Versuch A (vorstehend) wird wiederholt, jedoch 15 Stunden refluxiert. Die Produkte (180, 181, 184h und ?) sind im gleichen Verhältnis wie nach einstündigem Kochen vorhanden.

C) Zu 1,3 g (13 mMol) Marmor und 1,8 g (8 mMol) Silberperchlorat-Monohydrat in 1,4 ml trockenem Methanol gibt man unter Kühlung vorsichtig 1056 mg (4 mMol) 6lg. Dann wird 16 Stunden bei 70°C gerührt und wie unter 20.1. aufgearbeitet. Es können keine Reaktionsprodukte isoliert oder gaschromatographisch identifiziert werden. 6lg, 180, 181, 184h und die unbekannte Verbindung sind im Gaschromatogramm nicht mehr vorhanden.

18.2. Solvolyse von 6lg mit Silberperchlorat in Wasser/Dioxan (vgl. Lit. 92, 24)



1,3g (5 mMol) 6lg werden zu einer magnetisch gerührten Lösung von 2,3 g (10 mMol) Silberperchlorat-Monohydrat in 8 ml 60%igem wässrigem 1,4-Dioxan gegeben und eine Stunde auf 90° - 100°C erhitzt. Nach Aufarbeitung mit Äther (siehe 20.1.) zeigt die GC-Analyse nur ein Produkt, das durch PGC isoliert wird. Das Ausgangsprodukt hat sich vollständig umgesetzt. (Unter den gleichen Bedingungen reagiert das entsprechende Dichlorderivat 6li nicht).

GC (F 20, 10 G 10, 110°C) $t_R = 3,7$ min
 (F 20, 50m CW + KOH, 140°C) $t_R = 15,2$ min
 (90-P, 6m 20% CW + KOH, 140°C) $t_R = 38$ min

Das Solvolyseprodukt wird spektroskopisch als Bicyclo[3.3.0.]octa-3,6-dien-2-on (183p) identifiziert:

IR (CCl_4): 3055/2925/2890/2865/1705/1615/1585/1450/1345/1335/
1290/1280/1255/1175/1145/1090/1050/1020/985/960/
930/875/845/695 cm^{-1}

Als Film zusätzlich Banden bei 795 und 760 cm^{-1}

PMR (CCl_4) (Abb. 24.12.):

δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
7,72	d,d(J=5,7Hz;2,5Hz)	H_4	1
6,03	d,d(J=5,7Hz;1,8Hz)	H_3	1
5,72	m (schmal)	H_6, H_7	2
4,2-3,8	m (breit)	H_5	1
3,1-2,8	m (breit)	H_1	1
2,8-2,45	d,m(breit,J=9Hz)	H_8	2

Kopplungskonstanten:

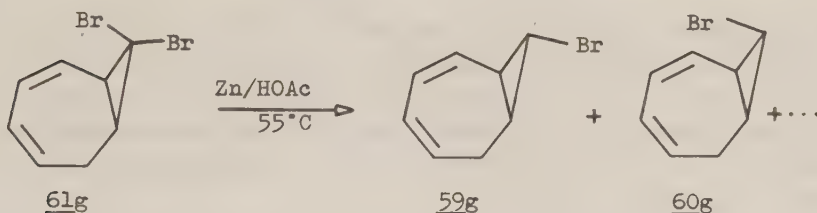
$J_{3,4} = 5,7 \text{ Hz}$ $J_{4,5} = 2,5 \text{ Hz}$ $J_{3,5} = 1,8 \text{ Hz}$ (vgl. Lit. 208)

Interpretation der Spektren¹²⁴⁾:

Im IR-Spektrum weisen die starken Banden bei 1705 cm^{-1} (C=O) und 1585 cm^{-1} (C=C) auf ein α,β -ungesättigtes Fünfringketon hin. Die viel schwächere Bande bei 1615 cm^{-1} zeigt eine zweite, nicht konjugierte Doppelbindung an. Die gleichen Strukturelemente findet man im PMR-Spektrum, mit einem besonders großen Unterschied (1,7 ppm) der α - und β -Protonen (H_3, H_4) des ungesättigten Ketons. Die allylische Kopplungskonstante $J_{3,5}$ hat mit 1,8 Hz einen ähnlichen Wert wie die entsprechende Kopplungskonstante in 181h ($J_{1,3} = 2,1 \text{ Hz}$). Dies macht für beide Moleküle eine ähnliche, starre Geometrie wahrscheinlich. Auch andere, disubstituierte Cyclopentenone zeigen das gleiche Aufspaltungsmuster der Vinylprotonen²⁰⁸⁾.

Katalytisches Hydrieren des Solvolyseprodukts bei Raumtemperatur (PtO_2 in Et_2O) liefert nur Bicyclo[3.3.0.]octan-2-on¹⁴³) (GC-Vergleich mit einer authentischen Probe).

19. Darstellung von 8-Brom-bicyclo[5.1.0.]octa-2,4-dien (59, 60g)



Zu einer auf 55°C erwärmten und gerührten Lösung von 36,9 g (0,139 Mol) 61g in 130 ml Eisessig gibt man portionsweise während einer Stunde 18,2 g (0,28 Mol) Zinkpulver¹⁴⁴). Nach 16 Stunden kühlt man ab, filtriert und wäscht den grauen Niederschlag gründlich mit Äther. Filtrat und Waschlösungen werden vereint, mehrmals mit verdünnter Natronlauge und Wasser neutral gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer i.V. eingeengt. Filtrieren über eine kurze mit Kieselgel 60 gefüllte Säule (Entfernen restlicher Zinksalze), auswaschen mit Äther und erneutes Abrotieren lassen 13 g gelbgrünes Produkt zurück, das laut GC-Analyse kein Dibromid enthält. Trennung der exo-endo isomeren Bromide gelingt durch präparative Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (HPLC).

(PGC-Trennung scheint ebenfalls möglich (90-P, 0,7m Silikonöl DC 200, 80°C , $t_R = 36$ min (exo) und $t_R = 50$ min (endo)), wird jedoch wegen der Temperaturempfindlichkeit und der geringen abtrennbaren Menge von 59, 60g nicht weiter verfolgt.)

GC (F 20, 10 G 10, 90°C)

Verbindung	t_R (min)	%
fünf C ₈ -Olefine?	2,3-3,3	33
?	8,3	3
<u>59g</u>	10,9	16
<u>60g</u>	13,3	48

Die relativen Mengenverhältnisse gelten für einen typischen Ansatz. Sie sind trotz eines konstanten Molverhältnisses Zink/Dibromid = 2:1 nicht immer gleich. Wird das Molverhältnis Zink/Dibromid auf 1:1 gesenkt, so entstehen kaum noch Olefine. Es bleibt allerdings die Hälfte an Ausgangsmaterial unumgesetzt zurück.

Andere Reduktionsmethoden:

- Tri-n-Butylzinnhydrid^{145a)} wird 16 Stunden bei 40°C unter Stickstoff mit dem Dibromid 61g gerührt (Molverhältnis 1:1).
- 61g wird 20 Stunden mit einem Zink-Kupfer-Paar¹⁴⁶⁾ in wässrigem THF gerührt (Molverhältnis 7:1).
- Reduktion von 61g mit Lithiumaluminiumhydrid¹⁴⁷⁾ während 16 Stunden in siedendem Äther (Molverhältnis 3:1).

Ergebnisse:

Methode	Produktzusammensetzung in %		
	<u>61g</u>	<u>59</u> , <u>60g</u>	C ₈ -Olefine
a	48	48	4
b	67	22	11
c	56	18	26

Obwohl keine der Methoden optimiert wird, scheint mir nur Methode a gegenüber der Reduktion mit Zinkpulver/Eisessig konkurrenzfähig zu sein. (Methode c gibt trotz geringen Umsatzes zu viel Olefine; Methode b ist zu stark von der Beschaffenheit und Aktivität des Zink-Kupfer-Paares abhängig, außerdem entsteht ein zusätzliches, unbekanntes Monobromid.)

Die Reduktion mit Zinkpulver wird gewählt, da sie gegenüber der Methode a folgende Vorteile bietet:

1. einfachere experimentelle Handhabung (falls sich die "in situ" Erzeugung von tri-n-Butylzinnhydrid^{145b)} auch für die Reduktion von Dibromcyclopropanen eignet, entfällt dieser Grund).
2. die Trennung der Reaktionsprodukte durch HPLC bereitet weniger Schwierigkeiten, da kein 6lg vorhanden ist.
3. die Solvolyse von 59g und 60g kann auch ohne Trennung durchgeführt werden, da sich das störende Dibromid 6lg vollständig umsetzt.

Weitere - in dieser Arbeit nicht durchgeführte - Reduktionsmethoden von geminalen Dibromiden, bei denen wechselnde Mengen der isomeren exo- und endo-Monobromide entstehen, sind: Elektrolyse^{148a)}, Natriumaluminium-bis(2-methoxyäthoxy)-hydrid^{148b)}, Natriumborhydrid^{148c)}, Zink in Dimethylformamid^{148d)}, Natriumhydrid in Dimethylsulfoxid^{148e)}, n-Butyllithium^{144b)}, Zink in äthanolischer Kalilauge^{144b)} und ein Komplex aus Natriumhydrid, Natrium-t-amylat, Kupferhalogenid in THF^{148f)}.

19.1. Präparative Trennung von 59g und 60g durch HPLC¹⁴⁹⁾:

Bedingungen:

Gerät: Pumpe und Injektor der Firma Waters Associates Inc., Framingham Mass.

Laufmittel: trockenes iso-Octan

Säule: drei je 280 mm lange Säulen vom Durchmesser 7,8 mm

Säulenmaterial: NP Merckosorb Si 100 (10 μ m Korngröße)

Druck: 1900 psi (= 129 atm)

Detektor: Durchflußrefraktometer der Firma Siemens, Abschwächung 16:1

Einspritzmenge: maximal 150 mg in 1,1 ml THF

Schreiberempfindlichkeit: 100 mV

Verbindung	t_R (min)	%
<u>59g</u>	8,7	23
<u>60g</u>	10,1	77

Die Trennung gelingt ebenfalls mit der "inverse phase" Technik, bei der ein 20/80 Gemisch aus Wasser/Methanol als Laufmittel, eine mit C_{18} -Alkanen belegte Säule, ein UV-Detektor und ein Druck von 2500 psi (170 atm) benutzt wird.

Zur Aufnahme der PMR-Spektren wird das iso-Octan i.V. am Rotationsverdampfer entfernt, mit Tetrachlorkohlenstoff versetzt und erneut abrotiert. Die Operation wird solange wiederholt, bis im Spektrum kein iso-Octansignal auftritt. Für die nachfolgend beschriebenen Solvolysen ist es vorteilhafter, das iso-Octan als Azeotrop mit Methanol i.V. abzudestillieren¹⁵⁰⁾:

	iso-Octan	Methanol	Azeotrop
Kp./760 Torr	99,2°C	64, 6°C	59, 4°C
Mol% CH_3OH	0	100	19,9

Spektren des exo-8-Brombicyclo[5.1.0.]octa-2,4-diens (59g)

IR (CCl_4): 3025/2930/2840/1605/1435/1220/1045/1030/720/690 cm^{-1}

PMR (CCl_4):

δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
6,4-6,0	d,d(breit, $J=6Hz; 12Hz$)	H_2	1
5,9-5,7	m (schmal)	H_3, H_4	2
5,7-5,4	m (breit)	H_5	1
3,55	t($J=3,9Hz$)	H_8	1

Fortsetzung der Tabelle von Seite 160

δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
2,7-2,5	m (breit)	H ₆	2
2,4-1,9	m (breit)	H ₁	1
1,8-1,4	m (breit)	H ₇	1

Massenspektrum:

GC-MS-Kopplung, Trennsäule 50m CW + KOH

m/e	26	27	39	50	51	52	63	65	77	78	79	91	103
%	8	9	16	8	20	8	6	5	33	22	37	9	21

m/e	104	105	106	184	186
%	12	100	9	5	5

Zuordnung einiger Ionen:

184/186 = Molekülion (M ⁺)	= C ₈ H ₉ Br
105 = M ⁺ - [·Br]	= C ₈ H ₉
79 = 105 - [CH=CH]	= C ₆ H ₇
78 = 105 - [CH ₂ =CH·]	= C ₆ H ₆
77 = 78 - [·H]	= C ₆ H ₅
51 = 77 - [CH=CH]	= C ₄ H ₃



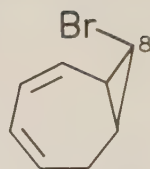
59g

Spektren des endo-8-Brom-bicyclo[5.1.0.]octa-2,4-diens (60g)

IR (Film): 3015/2940/2910/2850/1605/1435/1250/1040/850/785/
750/685/650 cm⁻¹

PMR (CCl_4):

$\delta(\text{ppm})$	Signalform	Zuordnung	Anzahl
6,4-5,4	m (breit)	$\text{H}_2\text{-H}_5$	4
5,82	s		
2,86	t ($J=7,7\text{Hz}$)	H_8	1
2,6-2,1	m (breit)	H_6	2
1,8-1,3	m (breit)	H_1, H_7	2



60g

Massenspektrum:

Das von 60g durch GC-MS-Kopplung mit einer 10 G 10 Säule erhaltene Massenspektrum zeigt die Überlagerung zweier Substanzen mit den Molekülmassen 185 und 183. Eine Erklärung wäre die Dehydrierung des endo-Bromids 60g unter den Aufnahmebedingungen. Mit einer anderen Trennsäule (50m CW + KOH, Temperaturprogramm $90^\circ - 150^\circ\text{C}$) werden nur zwei gaschromatographisch verschiedene "Dehydrierungsprodukte" mit identischen Massenspektren erhalten. Ein Molekülion der Masse 185 (bzw. 184/186) wird dabei nicht gefunden.

GC-MS-Kopplung, Trennsäule 10 G 10

m/e	26	27	38	39	50	51	52	62	63	74	75	76	77	78
%	10	25	8	23	29	58	25	6	13	10	6	7	44	87

m/e	79	91	102	103	104	105	106	108	182	184	186
%	14	10	11	51	100	38	5	5	2	5	2

GC-MS-Kopplung, Trennsäule 50m CW + KOH

m/e	26	27	31	38	39	50	51	52	74	75	76	77	78
%	9	33	14	8	16	36	80	15	13	12	15	77	24

m/e	102	103	104	182	184
%	17	100	16	21	21

Interpretation der Spektren:

Aus den Massenspektren geht die Summenformel C_8H_9Br hervor. (Das im Massenspektrum von 60g gefundene "Dehydrierungsprodukt" entsteht nicht bei der Synthese oder der HPLC-Trennung.) Das PMR-Spektrum zeigt, daß es sich um eine bicyclische Verbindung handelt. 59g und 60g lassen sich durch die unterschiedliche Kopplungskonstante von H_8 zuordnen. In der exo-Reihe von (n+3)-substituierten Bicyclo[n.1.0.]alkanen findet man eine kleinere Kopplungskonstante ($J_{exo} = 2-4$ Hz) als in den entsprechenden Derivaten der endo-Reihe ($J_{endo} = 6-8$ Hz) ^{19,151}). Ein Vergleich mit den Kopplungskonstanten des Cyclopropylbromids bestätigt die Größenordnung ($J_{1,2}(trans) = 3,80$ Hz, entspricht in bicyclischen Verbindungen der exo-Reihe, $J_{1,2}(cis) = 7,13$ Hz entsprechend der endo-Reihe) ¹⁵²). Für exo- und endo-8-Brom-bicyclo[5.1.0.]octan lauten die Vergleichsdaten ¹⁵³): $J_{exo} = 3$ Hz und $J_{endo} = 7$ Hz.

Da beide Bromide thermisch sehr labil sind und nur schwer vollständig vom Lösungsmittel befreit werden können, wird auf eine Elementaranalyse verzichtet.

20. Solvolysen der 8-Brom-bicyclo[5.1.0.]octa-2,4-diene (59, 60g) in Methanol

20.1. Methanolyse eines exo/endo-Gemisches unter verschiedenen Bedingungen (vgl. Lit. 13, 24-26, 92, 154, 148e)

Das exo/endo Gemisch 59g : 60g = 1 : 3, wie es nach der Reduktion mit Zinkpulver in Eisessig anfällt (siehe 19.), wird für folgende Versuche eingesetzt (analytische Ansätze 3 mMol je Versuch).

Versuchsnr.	1	2	3	4	5	6
[AgClO ₄] in Mol/l	1	1	1	2	2	-
Molverhältnis Ag:Br	2:1	2:1	2:1	1,2:1	2:1	-
Puffer	-	-	Marmor	-	-	NaHCO ₃
T in °C	25	65	65	65	65	65
Zeit in Std.	1	3	3	3	3	28
Umsatz in %	0	75	86	33	91	80
59g:60g	1:2,5	2:1	∞	3:1	∞	∞
Produkte	keine	<u>64h-67h</u> (78%) <u>176h</u> (22%)	<u>64h-67h</u> (25%) <u>69h-71h</u> (75%)	<u>64h-67h</u> (50%) <u>176h</u> (50%)	<u>64h-67h</u> (67%) <u>176h</u> (33%)	<u>69h-71h</u> (100%)

Erläuterungen:

In der ersten Reihe ist die Konzentration des Silberperchlorat Monohydrats angegeben. Auch wenn ausreichend Silberionen vorhanden sind, reagieren die Bromide in verdünnten Lösungen (< 1 molar) nicht oder nur sehr langsam^{13, 24}).

Als Puffer eignet sich nur Marmor, da er in Methanol nicht mit Silberionen reagiert. Natriumhydrogencarbonat, Triäthylamin, Ammoniak, gekörntes Calciumcarbonat und Natrium-monohydrogenphosphat reagieren hingegen sofort mit Silberionen. (Der Pyridinkomplex¹⁵⁶) des Silberperchlorats wird nicht geprüft.)

Als Umsatz wird folgendes Verhältnis bezeichnet:

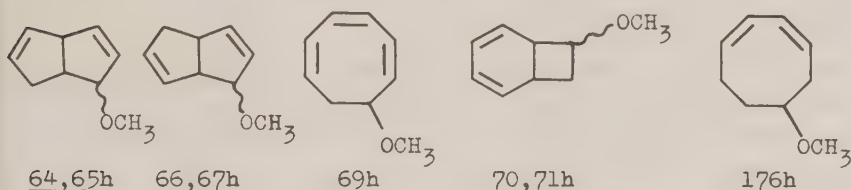
Fläche der Produkte . 100%

Fläche der Produkte + Fläche des nicht umgesetzten Ausgangsmaterials

Ohne einen inneren Standard zu benutzen wird das Verhältnis aus dem Gaschromatogramm abgeschätzt (Höhe x Halbwertsbreite). Es stellt deshalb nur ein ungefähres Maß für die Reaktivität der Bromide unter den entsprechenden Bedingungen dar.

Die siebente Reihe gibt das Verhältnis von 59g : 60g im nicht umgesetzten Ausgangsmaterial an und ergänzt damit die Aussage zur Reaktivität der Bromide (∞ bedeutet nur 59g bleibt unumgesetzt zurück).

Für die Produktanalyse überprüfte Verbindungen:



Der Methyläther 68h, der bei der Desaminierung von 59e entsteht, kann bei den Solvolysen der Bromide 59g und 60g nicht nachgewiesen werden. Ungeklärt ist der Weg auf dem 176h entsteht, da in den Solvolysen der durch HPLC getrennten 8-Brom-bicyclo[5.1.0.]octa-2,4-diene (siehe 20.2. und 20.3.) 176h nicht gefunden wird.

Diskussion:

Aus der Tabelle der Reaktionsbedingungen wird folgendes sichtbar:

a) Der Einfluß der Silberionenkonzentration^{13, 24)} (Versuch 2 und 5) ist in dem untersuchten Bereich (1-2 molar) nicht sehr groß. Der Umsatz geht von 91% auf 75% zurück, falls die Konzentration von 2 auf 1 Mol/l gesenkt wird.

b) Das Molverhältnis Silberionen : Bromid (Versuch 4 und 5)

wirkt sich viel stärker aus. Bei einer Änderung von 2 : 1 auf 1,2 : 1 sinkt der Umsatz auf 33%. Wahrscheinlich sind am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Solvolyse zwei Silberionen beteiligt^{13, 157)}.

c) Der Einfluß des Puffers (Versuch 3 und 5) auf den Umsatz ist ohne Bedeutung. In beiden Versuchen wird nahezu quantitativer Umsatz erreicht (86% und 91%). Der Einfluß des Puffers auf die Produktzusammensetzung wird unten diskutiert.

d) Der Temperatureinfluß (Versuch 1 und 2) ist wie erwartet: bei niedriger Temperatur nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit ab.

e) Den beschleunigenden Einfluß des Silberions zeigt ein Vergleich der Versuche 5 und 6.

f) Das wichtigste Ergebnis ist die unterschiedliche Reaktivität von 59g und 60g: das endo-Bromid 60g reagiert in allen Fällen schneller als sein exo-Isomeres. Im Gegensatz dazu reagieren bei den 8-Brom-bicyclo[5.1.0.]octanen^{13, 24)} und 8-Brom-bicyclo[5.1.0.]octenen^{25, 26)} die exo-Isomeren schneller.

Aufarbeitung der Solvolysen

Mit Silberionen:

Zur Entfernung der Hauptmenge der Silbersalze wird die Solvolyselösung mit wenig Äther verdünnt und über ein mit Kieselgel 60 (Merck, Korngröße 0,2-0,5 mm) gefülltes Faltenfilter abgossen. Der Niederschlag wird gründlich mit Äther ausgewaschen. Filtrat und Waschlösungen werden vereinigt, zweimal mit verdünnter Ammoniaklösung, einmal mit gesättigter Ammoniumchloridlösung und zweimal mit Wasser neutral gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat, Einengen bei Normaldruck und Kurzwegdestillation i.V. wird die ätherische Lösung gaschromatographiert.

Ohne Silberionen:

Die Solvolyselösung wird mit der fünffachen Menge Wasser ver-

setzt und viermal mit Äther extrahiert. Die vereinten Ätherauszüge werden dreimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, bei Normaldruck eingeeengt und i.V. kurzwegdestilliert.

Identifizierung der Solvolyseprodukte

Alle Produkte werden durch GC-Vergleich mit authentischen Proben und hydrieren nachgewiesen. Zusätzlich werden bei den Versuchen 5 und 6 die Produkte durch PGC isoliert und durch Vergleich ihrer Spektren identifiziert (69h-71h siehe 23.1.2., 64h-67h siehe 23.4.5.).

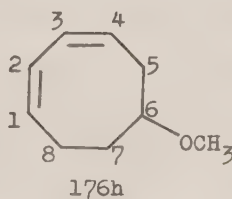
Spektren des 6-Methoxy-cycloocta-1,3-diens (176h)²⁰⁵⁾

GC (90-P, 6m 20% SE 52, 120°C) $t_R = 56,5$ min

IR (CCl₄): 3000/2975/2920/2855/2820/1625/1445/1365/1340/1190/
1095/1070/920/910/685/665 cm⁻¹

PMR (CCl₄):

δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
6,1-5,3	m (breit)	H ₁ -H ₄	4
3,29	s	-OCH ₃	4
3,4-3,1	m (breit)	H ₆	4
2,5-2,0	m (breit)	H ₅ , H ₈	4
2,0-1,5	m (breit)	H ₇	2



Von der Verbindung 176h wird keine Vergleichsprobe synthetisiert. Das PMR-Spektrum des entsprechenden Alkohols¹⁵⁸⁾ (Cycloocta-3,5-dien-1-ol) ist in der chemischen Verschiebung, bis auf das α -Proton, identisch mit 176h. Das für H₆ von 6-substituierten Cycloocta-1,3-dienen charakteristische Pentuplett¹⁵¹⁾ ist in 176h nicht gut zu erkennen, da es von dem

Signal der Methoxygruppe überlagert ist. Unterstützt wird der Strukturvorschlag durch katalytisches Hydrieren (PtO_2 in Äther) der abgetrennten Probe zu Methoxy-cyclooctan (74h).

20.1.1. Äquilibrieren der 4-Methoxy-bicyclo[3.3.0.]octa-2,6
(2,7)-diene (64-67h) mit Perchlorsäure in Methanol

Bei der Synthese von 64-67h (siehe 23.4.) fällt ein Gemisch an, in dem gaschromatographisch nur drei Verbindungen nachgewiesen werden können. Bei den Solvolysen der Bromide 59, 60g entstehen vier Substanzen, denen die Struktur 64-67 zugeordnet werden muß. Drei davon stimmen mit dem synthetischen Material überein. Um sicher zu sein, daß die vierte Substanz ebenfalls eine Bicyclo[3.3.0.]octanstruktur besitzt, werden 40 μl des synthetischen Materials in 1 ml Methanol mit 4 Tropfen 70%iger Perchlorsäure drei Stunden refluxiert. Nach Aufarbeiten mit Äther (siehe 20.1.) wird ein Teil der Probe katalytisch hydriert (PtO_2). Die GC-Analyse zeigt, daß die vierte Verbindung neu entsteht. (Bei der Synthese von 64-67h geht das vierte Isomere vermutlich durch die abschließende PGC-Trennung "verloren".)

GC (F 20, 12 G 3, 90°C)

Verbindung	t_R (min)		%	
	vorher	nachher	vorher	nachher
<u>65h</u>	39,9	39,9	8	3
<u>64h</u>	40,3	40,3	48	20
<u>66h</u>	41,3	41,3	44	67
<u>67h</u>	-	45,3	0	10
<u>73h</u>	33,2	33,2	12	11
<u>72h</u>	33,8	33,8	88	89

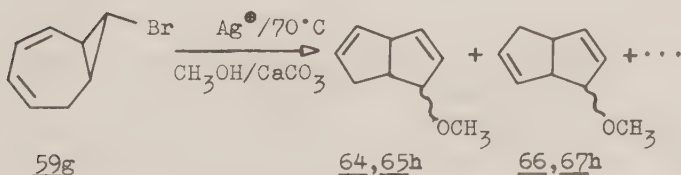
Nimmt man an, daß 66, 67 das thermodynamisch stabilere der beiden Doppelbindungsisomeren 64,65 und 66,67 ist, so kann man auf Grund der relativen Ausbeute die in der GC-Tabelle aufgestellt-

te Zuordnung treffen.

20.1.2. Äquilibrieren des all cis 7-Methoxy-cycloocta-1,3,5-triens (69h) und des 7-Methoxy-bicyclo[4.2.0.]octa-2,4-diens (70, 71h) mit Perchlorsäure in Methanol

50 μ l der Mischung 69h-71h (siehe 23.1.2.) werden in 1,5 ml Methanol mit 5 Tropfen 70%iger Perchlorsäure drei Stunden refluxiert und wie unter 20.1. aufgearbeitet. Die GC-Analyse (F 20, 12 G 3, 120°C und 10 G 10, 70°C) zeigt, daß das Ausgangsmaterial bis auf einen kleinen Rest völlig verschwunden ist. Zusätzlich entsteht wenig eines neuen Produkts mit längerer Retentionszeit. Eine genaue Ausbeutebestimmung mit Hilfe eines inneren Standards wird nicht durchgeführt. Dennoch kann dieses Experiment erklären, daß in den ungepufferten Solvolysen (Versuche 2, 4 und 5 im Abschnitt 20.1.) der Methyläther 69h nicht unter den Produkten gefunden wird.

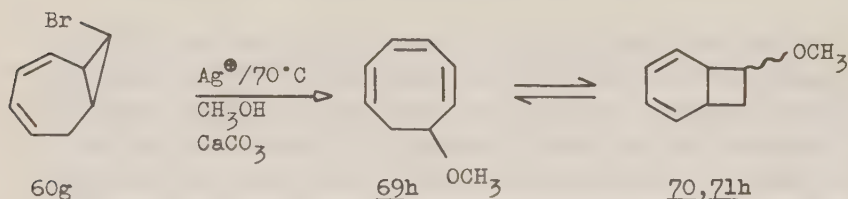
20.2. Solvolyse des exo-8-Brom-bicyclo[5.1.0.]octa-2,4-diens (59g) mit Silberperchlorat in Methanol



Durchführung, Aufarbeitung und Produktanalyse erfolgt wie in 20.1. beschrieben (es werden 2 molare Lösungen von Silberperchlorat-Monohydrat benutzt). Ergebnis (siehe Schema XXV): Neben den vier möglichen Isomeren 64h-67h ist im Gaschromatogramm der ungesättigten Solvolyseprodukte keine weitere Verbindung nachzuweisen. Nach der katalytischen Hydrierung (PtO_2 in Äther) wird 2-Methoxy-bicyclo[3.3.0.]octan (72, 73h) und Meth-

oxy-cyclooctan (74h) identifiziert. Die Entstehung des Äthers 74h ist ungeklärt.

20.3. Solvolyse des endo-8-Brom-bicyclo[5.1.0.]octa-2,4-diens (60g) mit Silberperchlorat in Methanol

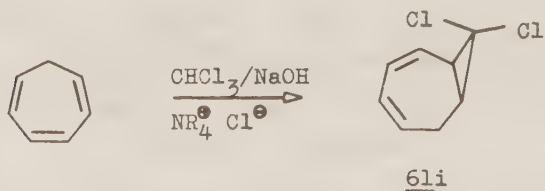


Analog 20.2.

Ergebnis (siehe Schema XXIV):

Als Solvolyseprodukt wird nur 69h-71h gefunden, das nach katalytischem Hydrieren (PtO_2) in Äther wechselnde Mengen 84, 85h und 74h gibt. Die ungepufferte Solvolyse wird nach einer halben Stunde abgebrochen, da nach dreistündiger Reaktion die Produkte 69h-71h nicht mehr nachzuweisen sind.

21. Darstellung von 8,8-Dichlor-bicyclo[5.1.0.]octa-2,4-dien (61i)



Zu 100 g (2,5 Mol) Natriumhydroxid in 100 ml Wasser, 575 mg (2,5 mMol) Triäthylbenzylammoniumchlorid und 92 g (1 Mol) Cycloheptatrien in 100 ml Methylenchlorid tropft man unter starkem Rühren 40 g (0,33 Mol) Chloroform. Da die Reaktion zu Beginn exotherm verläuft, hält man sie durch gelegentliches

Kühlen mit Eiswasser bei ca. 25°C. Nach 24 Stunden wird wie unter 17. aufgearbeitet⁸⁹⁾.

Ausbeute: 13 g (22% d.Th.)

Kp.: 69° - 71°C/4Torr

GC (F20, 10 G 10,70°C) t_R = 27,6 min

Reinheit > 95%

IR (Film): 3030/2950/2920/2855/1615/1440/1380/1240/1210/1105/
1085/1060/1025/955/915/870/860/820/800/750/695/
665 cm⁻¹

PMR (CCl₄):

δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
6,3-5,6	m (breit)	H ₂ -H ₅	4
2,7-2,0	m (breit)	H ₁ , H ₆ , H ₇	4

22. Solvolyse des 8,8-Dichlor-bicyclo[5.1.0.]octa-2,4-diens
(6li) mit Silberperchlorat in Methanol (vgl. Lit. 13, 24-
26, 154, 155)

Versuch A:

525 mg (3 mMol) 6li werden zu einer gerührten Lösung von
1350 mg (6 mMol) Silberperchlorat-Monohydrat in 1 ml Methanol
gegeben und 19 Stunden refluxiert. (Aufarbeitung siehe 20.1.).
Die GC-Analyse zeigt neben nicht umgesetztem 6li (etwa 50%
der Mischung) eine Vielzahl von leichter flüchtigen Substanzen
an. Auch katalytisches Hydrieren mit 10% Palladiumkohle in
Äther/Triäthylamin (um chlorhaltige Verbindungen mit zu redu-
zieren) führt zu keiner Vereinfachung oder Identifizierung von
Produkten. 72, 73h ist nicht vorhanden.

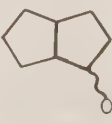
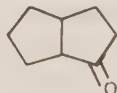
Versuch B:

1,1 g (11 mMol) Marmor, 1,55 g (7 mMol) Silberperchlorat-Mono-

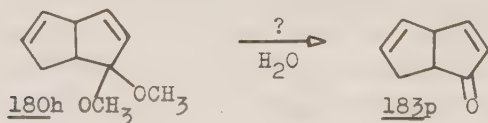
hydrat und 550 mg (3,15 mMol) 6li werden in 1,2 ml Methanol 16 Stunden bei 70°C gerührt und nach 20.1. aufgearbeitet. Die GC-Analyse (F 20, 10 G 10, 90°C) zeigt nur ein Hauptprodukt ($t_R = 6,1$ min) und einige kleinere Verunreinigungen neben sehr wenig Ausgangsmaterial ($t_R = 12,9$ min). Das Hauptprodukt ist in der ungepufferten Solvolyse (Versuch A) nicht enthalten. Durch PGC (90-P, 6m 20% SE 52, 130°C, $t_R = 44$ min) wird eine Probe isoliert und spektroskopisch als Bicyclo[3.3.0.]octa-3,6-dien-2-on (183p) identifiziert (siehe 18.2.).

Versuch B ist nicht reproduzierbar, was die Vermutung nahelegt, daß zunächst das empfindliche Ketal 180h entsteht. 180h könnte unter den GC-Bedingungen oder durch zufällig in der Solvolysenmischung enthaltenes Wasser zu 183p hydrolysieren. Eine Stütze für die erste Vermutung ist die katalytische Hydrierung. Wird die rohe, ätherische Lösung der Solvolysenprodukte mit 10% Palladium auf Kohle hydriert, so entsteht nur Bicyclo[3.3.0.]octan-2-on (205p)¹⁴³⁾ (GC-Vergleich). Wird die gleiche Lösung in Gegenwart von Triäthylamin hydriert, so entstehen zusätzlich die Methyläther 72h und 73h.

GC (F 20, 12 G 3, 100°C und 50m CW + KOH, 100°C)

Verbindung	t_R (min)		%	
	12G3	50mCW+KOH		
<u>73h</u>	31,4	10,3	6	 <u>72,73h</u>
<u>72h</u>	31,9	10,6	18	
?	43,1	13,0	8	 <u>205p</u>
<u>205p</u>	61,4	29,5	68	

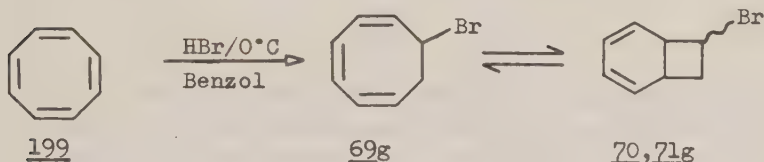
72h und 73h sollten analog der reduktiven Dehydrohalogenierung (siehe z.B. 18.1 und 23.11.) aus dem Ketal 180h entstehen.



23. Darstellung der Vergleichssubstanzen

23.1. All cis 7-Methoxy-cycloocta-1,3,5-trien (69h) und
7-Methoxy-bicyclo[4.2.0.]octa-2,4-dien (70, 71h)

23.1.1. 7-Brom-cycloocta-1,3,5-trien (69g)¹⁵⁹⁾



In einem 250 ml Zweihalskolben mit Gaseinleitungsrohr und CO₂-Rückflußkühler wird 100 ml Benzol unter Rühren und Eiskühlung mit Bromwasserstoff gesättigt. HBr wird aus 18 g (0,067 Mol) Phosphortribromid und 6 ml (0,33 Mol) Wasser erzeugt. Das Benzol enthält danach 13,2 g (0,163 Mol) HBr. Es wird mit 16,8 g (0,155 Mol) frisch destilliertem Cyclooctatetraen (COT) versetzt und 40 Stunden bei 0°C im Kühlschrank aufbewahrt. Anschließend wird am Rotationsverdampfer zunächst bei 0°C, dann bei Raumtemperatur das Benzol und überschüssiges HBr entfernt. Der Rückstand wird über eine 10 cm Vigreuxkolonne i.V. destilliert (teilweise Zersetzung).

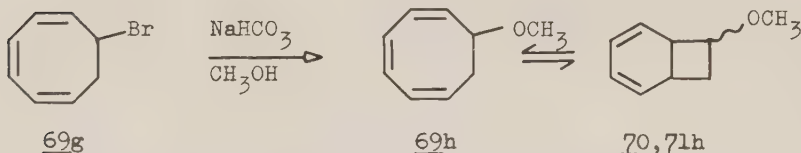
Kp.: 58° - 61°C/0,3 Torr

Ausbeute: 10,3 g (36% d.Th.) (Lit.¹⁵⁹⁾: 53% d.Th.)

IR (Film): 3015/2940/2905/1620/1575/1440/1410/1375/1290/1250/
1220/1150/1070/1020/935/825/790/750/740/705/645 cm⁻¹

(Lit.¹⁵⁹⁾: 1625/1600/1585 cm⁻¹)

23.1.2. All cis 7-Methoxy-cycloocta-1,3,5-trien (69h) und
7-Methoxy-bicyclo[4.2.0.]octa-2,4-dien (70, 71h)



Das rohe Bromid 69g, wie es nach Abrotieren des Benzols anfällt, wird mit ca. der vierfachen molaren Menge Natriumhydrogencarbonat in 100 ml Methanol 2-3 Stunden refluxiert. Man kühlt ab, verdünnt mit 500 ml Wasser und extrahiert viermal mit Pentan. Die vereinten organischen Phasen werden einmal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Fraktionierte Destillation über eine 10 cm Vigreuxkolonne gibt 5,1 g farbloses Öl (23% d.Th. bezogen auf eingesetztes COT).

Kp.: $40^\circ\text{C}/3$ Torr

PGC (90-P, 6m 20% QF-1, 120°C ; $t_R = 27$ min) liefert eine 99% reine Probe.

IR (Film): 3050/3025/3000/2970/2920/2890/2820/1725/1635/1575/
1445/1410/1380/1355/1235/1220/1125/1110/1090/1070/
1035/1000/975/935/895/805/775/760/720/645 cm^{-1}

Elementaranalyse: $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$ MG 136,19

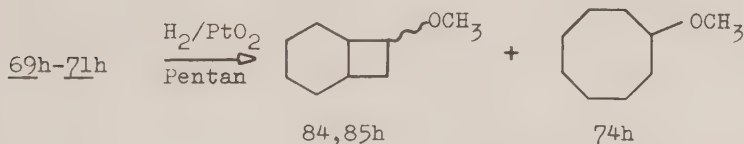
%	berechnet	gefunden
C	78,37	79,30
H	8,88	8,82

PMR (CCl_4):

$\delta(\text{ppm})$	Signalform	Zuordnung	Anzahl
5,9 5,5	m (breit)	vinyl-H	4,22
4,5-3,8	m (breit)	H_7	1,03
2,6-2,2	m (breit)	aliph. -H	
3,0-2,7	m (breit)		
3,13			6,75
3,17	s	$-\text{OCH}_3$	
3,21			

Aus der Integration des PMR-Spektrums errechnet sich ein Isomerenverhältnis 69h : 70, 71h wie 12% : 88%.

23.2. 7-Methoxy-bicyclo[4.2.0.]octan (84, 85h)



1 g 69h-71h (siehe 23.1.2.) wird in Pentan über Nacht katalytisch hydriert (PtO_2). Die GC-Analyse zeigt drei Verbindungen.

GC (F 20, 10 G 10, 70°C)

Verbindung	t_R (min)	%
<u>84</u> , <u>85h</u>	11,2	66
	11,9	16
<u>74h</u>	15,1	18

Das Isomerenverhältnis 69h-71h wird durch die Hydrierung bestätigt. Das Gemisch 84, 85h wird durch PGC von Methoxycyclo-

octan (74h) befreit.

GC (90-P, 6m 20% QF-1, 100°C) $t_R = 54$ min

Die bicyclischen Alkohole 84, 85m wurden schon auf anderem Weg dargestellt²⁰⁶⁾. Sie können ebenfalls als Synthesevorstufe der Methyläther dienen.

Spektren des 7-Methoxy-bicyclo[4.2.0.]octans (84, 85h) als 81 : 19 Gemisch

IR (Film): 2965/2930/2855/2815/1445/1375/1350/1230/1220/1185/
1145/1120/1095/1010/970/920/800 cm^{-1}

PMR (CCl_4):

$\delta(\text{ppm})$	Signalform	Zuordnung	Anzahl
4,0-3,4	m (breit)	H_7	1
3,13	s	$-\text{OCH}_3$	3
2,4-0,8	m (breit)	H_1-H_8	12

23.3. Methoxy-cyclooctan (74h)

Nach der allgemeinen Vorschrift des "Organikums"⁸⁴⁾ wird trockenes Cyclooctanol hergestellt und mit Dimethylsulfat veräthert.

Ausbeute 68% d.Th. nach der Trennung durch PGC (90-P, 6m 20% CW, 150°C; $t_R = 25$ min)

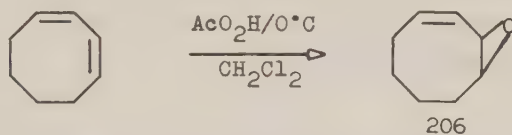
$n_D^{20} = 1,4569$

IR (Film): 2920/2855/2820/1465/1445/1355/1215/1185/1090/955/
915/880/835/815 cm^{-1}



23.4. 4-Methoxy-bicyclo[3.3.0.]octa-2,7-dien (64, 65h) und
4-Methoxy-bicyclo[3.3.0.]octa-2,6-dien (66, 67h)¹⁵¹⁾

23.4.1. 9-Oxa-bicyclo[6.1.0.]non-2-en (206)^{158, 160)}



In einem 1 l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer und Tropftrichter werden 43 g (0,4 Mol) frisch destilliertes Cycloocta-1,3-dien und 132 g (1,25 Mol) wasserfreies Natriumcarbonat in 300 ml Methylenchlorid vorgelegt. Die Mischung wird auf 0°C gekühlt und unter Rühren 159 g 22% (0,46 Mol) Peressigsäure (vorher mit wasserfreiem Natriumacetat neutralisiert) in zwei Stunden zugetropft. Dann wird das Eisbad entfernt und drei Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Die Salze werden abgesaugt und gut mit Methylenchlorid gewaschen. Waschlösung und Filtrat werden vereint, einmal mit verdünnter Natriumhydrogensulfitlösung, zweimal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und zweimal mit Wasser neutral gewaschen. Das Lösungsmittel wird nach Trocknen über Magnesiumsulfat am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rest (ca. 40 g) wird i.V. über eine 30 cm Vigreuxkolonne fraktioniert.

Ausbeute 25,1 g (51% d.Th.)

Kp.: 78° - 80°C/38 Torr

$n_D^{25} = 1,4865$

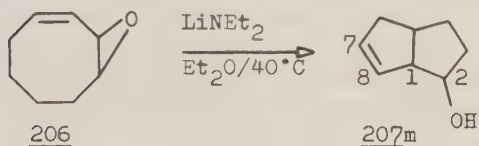
GC (F 20, 10 G 10, 80°C) $t_R = 5,3$ min

IR (Film): 3000/2920/2855/2820/1655/1450/1190/1035/1010/960/
945/845/815/780/750/725/665 cm^{-1}

PMR (CCl_4):

δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
5,9-5,3	m(breit)	H_2, H_3	2
5,54	s		
3,25	d(breit, $J=4\text{Hz}$)	H_1	1
3,1-2,7	d,d(breit, $J=4\text{Hz}; 8\text{Hz}$)	H_8	1
2,4-1,0	m (breit)	$\text{H}_4\text{-H}_7$	8

23.4.2. Endo Bicyclo[3.3.0.]oct-7-en-2-ol (207m)¹⁵⁸⁾



In einem 1 l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler werden unter einer Stickstoffatmosphäre 18,3 g (0,25 Mol) Diäthylamin in 100 ml trockenem Äther auf null Grad gekühlt. Unter Rühren werden 114 ml = 80 g (0,25 Mol) einer 20%igen n-Butyllithiumlösung in Hexan zugetropft. Nach ca. 30 Minuten wird 12,4 g (0,1 Mol) 206 in 100 ml trockenem Äther hinzugefügt und 48 Stunden bei 40°C refluxiert. Zur Aufarbeitung gießt man auf 400 ml Wasser, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wässrige Lösung mit Äther (4 x). Die vereinten organischen Phasen werden einmal mit 200 ml 3%iger Salzsäure (= 1 molar), zweimal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und zweimal mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird der Äther abrotiert und der rotbraune Rückstand (ca. 9 g) durch Kurzweg destillation i.V. gereinigt. Ausbeute aus zwei Ansätzen 19,2 g (77% d.Th.). Eine kleine Probe wird durch PGC gereinigt und spektroskopisch identifiziert. IR- und PMR-Daten stimmen mit Literaturwerten¹⁵⁸⁾ überein.

GC (90-P, 6m 20% CW, 160°C) $t_R = 54$ min
 (F 20, 10 G 3, 90°C) $t_R = 8,1$ min
 (F 20, 50m APL, 130°C) $t_R = 15,9$ min

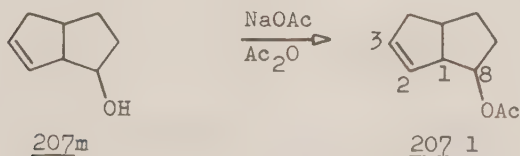
IR (Film): 3340/3040/2920/2855/2835/1610/1440/1355/1165/1080/
 1060/1005/930/900/880/805/705 cm^{-1}

PMR (CCl_4):

$\delta(\text{ppm})$	Signalform	Zuordnung	Anzahl
5,9-5,4	m (breit)	H_7, H_8	2
4,3-3,9	m (breit)	H_2	1
3,4-2,9	m (breit)	H_1	1
2,9-1,0	m (breit)	$\text{H}_3\text{-H}_6$	7
2,9	s	-OH	1

Als Nebenprodukt wird ein ungesättigtes Keton abgetrennt (90-P, wie oben, $t_R = 47$ min). Laut IR-Spektrum (CCl_4): 3015/2920/2850/1730/1695/1645 cm^{-1}) handelt es sich um ein Ketongemisch im Verhältnis von 2:1. Weitere Strukturaufklärung erfolgt nicht (vgl. dazu Lit. 158).

23.4.3. Endo-8-Acetoxy-bicyclo[3.3.0.]oct-2-en (207 1)¹⁶¹⁾



6 g (48,4 mMol) 207m wird mit 0,8 g (97,6 mMol) wasserfreiem Natriumacetat und 7 g (68 mMol) Essigsäureanhydrid zwei Stunden refluxiert (Badtemperatur ca. 150°C). Nach dem Abkühlen wird mit Äther verdünnt und mit verdünnter, eiskalter Natronlauge (ca. 60 mMol) neutralisiert. Die organische Phase wird

abgetrennt, mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (1 x) und Wasser (1 x) gewaschen. Trocknen über Magnesiumsulfat, Filtrieren und Abrotieren des Äthers liefert 7,4 g (92% d.Th.) Rohprodukt, das durch Fraktionieren i.V. gereinigt wird.

Kp.: 41° - $43^{\circ}\text{C}/0,02$ Torr

Gesamtausbeute aus mehreren Ansätzen: 17,9 g = 27% d.Th. bezogen auf eingesetztes Cycloocta-1,3-dien.

Durch PGC wird eine Probe für die Spektroskopie gewonnen.

GC (90-P, 6m 20% CW, 160°C) $t_R = 53$ min
(F 20, 10 G 10, 80°C) $t_R = 23,5$ min

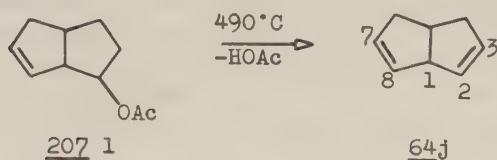
IR (Film): 3040/2935/2860/2840/1720/1610/1440/1370/1360/1240/
1170/1140/1050/935/790/715 cm^{-1}

PMR (CCl_4):

$\delta(\text{ppm})$	Signalform	Zuordnung	Anzahl
5,7 -5,45	m (breit)	H_2, H_3	1
5,45-5,15	m (breit)		1
5,15-4,7	m (breit)	H_8	1
3,5 -3,0	m (breit)	H_1	1
2,9 -2,35	m (breit)	H_4	2
2,35-1,1	m (breit)	$\text{H}_5\text{-H}_7$	5
1,92	s	-OAc	3

IR- und PMR-Spektren stimmen mit den Literaturdaten überein (161).

23.4.4. Bicyclo[3.3.0.]octa-2,7-dien (64j)¹⁶¹⁾



17,8 g (0,107 Mol) 207 1 werden bei ca. 490°C in drei Stunden unter Stickstoff langsam in das Pyrolyserohr getropft (40 cm langes Quarzrohr mit Raschigringen aus Quarz). Das Pyrolysat wird in einer auf -78°C gekühlten Vorlage aufgefangen, mit Pentan verdünnt und je einmal mit Wasser, 5%iger Natriumhydrogencarbonatlösung und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Es wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und auf dem Wasserbad bei Normaldruck über eine 20 cm Vigreuxkolonne so weit wie möglich eingeeengt. Der Rest wird i.V. fraktioniert.

Kp.: $74^{\circ} - 75^{\circ}\text{C}/129 \text{ Torr}$

Ausbeute 6,8 g (60% d. Th.)

Gesamtausbeute bezogen auf Cycloocta-1,3-dien 16% d.Th.

(Lit.¹⁶¹⁾ 45% d.Th.)

GC (90-P, 6m 20% FFAP, 100°C) $t_{\text{R}} = 20 \text{ min}$

(F 20, 10 G 3, 90°C) $t_{\text{R}} = 1,5 \text{ min}$

(F 20, 10 G 10, 70°C) $t_{\text{R}} = 2,3 \text{ min}$

IR (Film): 3045/2930/2910/2860/2840/1600/1445/1345/1255/995/
960/925/825/715/695/675 cm^{-1}

PMR (CCl_4):

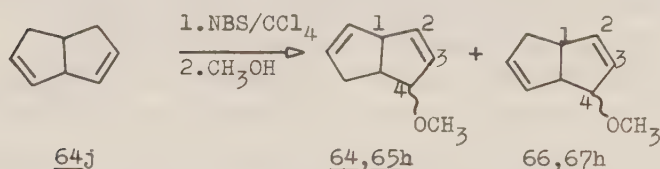
$\delta(\text{ppm})$	Signalform	Zuordnung	Anzahl
5,8-5,4	m (breit)	$\text{H}_2, \text{H}_3, \text{H}_7, \text{H}_8$	4
5,57	s		

Fortsetzung der Tabelle von Seite 181

δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
3,9 -3,5	m (breit)	H ₁	1
3,3 -2,8	m (breit)	exo-H ₄ , exo-H ₆	2
2,55	d, m (breit, J=0Hz)	H ₅	1
2,35-1,8	d, m (breit, J=15Hz)	endo-H ₄ , endo-H ₆	2

IR- und PMR-Daten stimmen mit Literaturwerten überein^{161, 162)}

23.4.5. 4-Methoxy-bicyclo[3.3.0.]octa-2,7(2,6)-dien (64h - 67h¹⁵¹⁾)



In einem 100 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Magnet-
rührer und Gaseinleitungsrohr werden 3 g (28,3 mMol) 64j und
5,04 g (28,3 mMol) N-Bromsuccinimid (NBS)^{84, 163)} in 35 ml
trockenem Tetrachlorkohlenstoff unter einer Stickstoffatmos-
phäre auf ca. 80°C erhitzt und mit einer 2000 Watt Photolam-
pe bestrahlt. Es wird ca. 0,1 g Azoisobutyronitril zugegeben,
worauf die Reaktion sofort einsetzt. Nach ca. 1,25 Stunden
wird das Reaktionsgemisch schwarz. Da HBr aus dem Rückfluß-
kühler entweicht, wird ohne Heizquelle noch eine halbe Stun-
de refluxiert, dann abgekühlt und filtriert. Nach Waschen mit
verdünnter Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser wird über
Natriumsulfat getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels am Ro-
tationsverdampfer geben 4,3 g dunkelrote Flüssigkeit, die so-
fort mit 50 ml Methanol und 5 g Natriumhydrogencarbonat ver-
setzt wird. 30 Minuten wird bei 25°C gerührt (150 ml CO₂).

Anschließend wird 1,5 Stunden refluxiert, mit 200 ml Wasser verdünnt und 4-5 mal mit Äther extrahiert. Waschen der vereinten Ätherauszüge mit Wasser, Trocknen über Magnesiumsulfat, Filtrieren und Abrotieren liefern 2,3 g rotschwarze Flüssigkeit, die durch Kurzwegdestillation i.V. gereinigt wird. PGC gibt 0,4 g (10% d.Th.) 1:1 Gemisch der doppelbindungsisomeren Methyläther 64, 65h und 66, 67h.

GC (90-P, 6m 20% FFAP, 130°C) $t_R = 45$ min
(F 20, 12 G 3, 80°C) $t_R = 27,5; 27,9$ und $28,6$ min

IR (Film): 3040/2970/2910/2840/2810/1605/1445/1360/1345/1180/
1160/1150/1085/990/955/940/770/740/690 cm^{-1}

PMR (CCl_4):

δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
5,9-5,2	m (breit)	vinyl-H	4
4,0	m (breit)	H_4	1
3,9-2,9	m (breit)	aliphat.-H	4
3,15	s	$-\text{OCH}_3$	
2,9-1,8	m (breit)	aliphat.-H	3

Elementaranalyse: $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$ MG 136,19

%	berechnet	gefunden
C	79,37	79,48
H	8,88	8,75

CMR (CDCl_3):

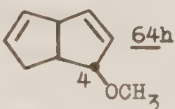
56000 Durchläufe

Sweep width 4000 Hz

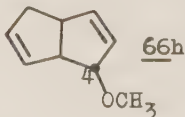
$\delta(\text{ppm})$	Zuordnung	Intensität	$\delta(\text{ppm})$	Zuordnung	Intensität
141,4	vinyl-C	1	57,9	-OCH ₃ , >CH-	1
138,3		1	55,6		3
132,1		2	46,5		1
129,3		2	46,0		1
129,1		1	38,2	-CH ₂ -	1
127,8	>CHOR	1	36,5		1
94,4		1			
89,7					

Das Präparat für das CMR-Spektrum wird aus der Desaminierung von 59e gewonnen. Hier überwiegt (ca. 60%) die Verbindung 66h (vgl. 12.2.), d.h. die CMR-Signale sind etwas größer als die der Verbindung 64h. Da das Gemisch zu ca. 90% aus den exo-Äthern 64h und 66h besteht (Hydrierung), kann man mit Hilfe des D-Einbaus (siehe 12.2.) die CMR-Signale zuordnen.

CMR-Spektrum von 64h:

C ₂ , C ₃ , C ₇ , C ₈	138,2/132,1/129,3/127,8 ppm	
C ₄	94,4 ppm	
-OCH ₃	57,9 ppm	
C ₁ , C ₅	46,5/46,0 ppm	
C ₆	38,2 ppm	

CMR-Spektrum von 66h:

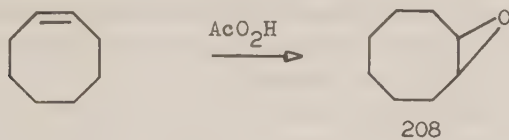
C ₂ , C ₃ , C ₆ , C ₇	141,4/132,1/129,3/129,1 ppm	
C ₄	89,7 ppm	
C ₁ , C ₅ , -OCH ₃	55,6 ppm	
C ₈	36,5 ppm	

Das nach 23.4.5. hergestellte Präparat stimmt in IR- und PMR-Spektren und in den Retentionszeiten auf verschiedenen Säulen mit einem aus der Desaminierung von 59e (siehe 12.1.) isolierten Gemisch überein (vgl. auch 20.).

Die katalytische Hydrierung (PtO_2 in Äther) ergibt exo- und endo-2-Methoxy-bicyclo[3.3.0.]octan (72, 73h) im Verhältnis 8:1. Vergleichspräparate dieser Äther (siehe 23.5. und 23.6.) stimmen im gaschromatographischen Verhalten mit dem durch Hydrieren von 64h-67h gewonnenen Material überein.

23.5. Endo-2-Methoxy-bicyclo[3.3.0.]octan (73h)

23.5.1. 9-Oxa-bicyclo[6.1.0.]nonan (208)^{158, 160}



22 g (0,2 Mol) cis Cycloocten wird ohne Lösungsmittel bei Raumtemperatur mit 50 ml (0,28 Mol) 39%iger Peressigsäure epoxidiert. Die Peressigsäure wird vorher mit wasserfreiem Natriumacetat gepuffert. Nach Neutralisieren der Essigsäure mit verdünnter Natronlauge wird das Epoxid 208 durch Ätherextraktion isoliert (Waschen wie in 23.4.1.). Kurzwegdestillation i.V. gibt 18,4 g (73% d.Th.) 208.

Schmp.: $54^\circ - 56^\circ\text{C}$ (teilweise Sublimation)

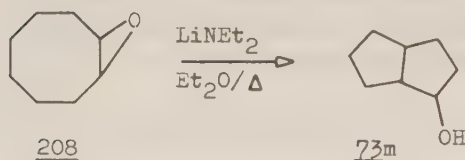
IR (KBr): 2915/2850/1460/1445/1265/1185/1170/1095/1015/980/
920/880/845/785/740 cm^{-1}

23.5.2. Lithiumdiäthylamid in Äther

Aus 9 g (1,28 Mol) Lithium, in kleine Stücke geschnitten, und

69 g (0,5 Mol) n-Butylbromid wird eine Butyllithiumlösung in 150 ml absolutem Äther hergestellt. Unter Kühlung (-20°C) wird mit der berechneten Menge Diäthylamin versetzt und noch eine Stunde bei 25°C nachgerührt.

23.5.3. Endo-Bicyclo[3.3.0.]octan-2-ol (73m)^{158, 164)}



12 g (0,095 Mol) Epoxycyclooctan 208 werden in etwas absolutem Äther gelöst und zu der Lithiumdiäthylamidlösung getropft. Nach 65-stündigem Refluxieren unter Stickstoff wird in 700 ml Eiswasser gegossen. Die Produkte werden in Äther isoliert und mit gesättigter Ammoniumchloridlösung (4 x) und Wasser (1 x) neutral gewaschen. Trocknen über Magnesiumsulfat, Abrotieren des Äthers und Kurzwegdestillation i.V. gibt 11,2 g eines Gemisches, das 33% 73m und 43% 208 enthält. (Whitesell¹⁶⁴⁾ gibt eine einfachere Synthese an.)

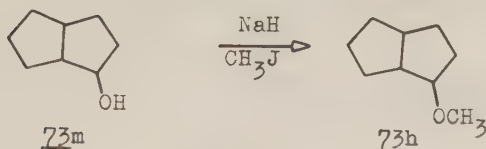
Durch PGC wird 73m in reiner Form isoliert.

GC (90-P, 6m 20% CW, 160°C)

Verbindung	t_R (min)
<u>208</u>	4?
<u>73m</u>	7 ⁵

IR (Film): 3330/2940/2860/1450/1350/1185/1105/1070/1010/980/
915/890/855/835 cm^{-1}

23.5.4. Endo-2-Methoxy-bicyclo[3.3.0.]octan (73h)



2 g rohes Alkoholgemisch werden in 10 ml Methyljodid gelöst und portionsweise mit Natriumhydrid (60%ige Öldispersion) versetzt¹⁶⁵⁾. Nach 2-stündigem Refluxieren wird unter Eiskühlung vorsichtig mit Eiswasser das überschüssige Natriumhydrid zerstört. Man gibt 50 ml verdünnte Kaliumcarbonatlösung hinzu und äthert die Produkte aus. Nach Waschen mit Wasser, Trocknen mit Kaliumcarbonat, Abrotieren des Lösungsmittels und Kurzwegdestillation i.V. wird 73h durch PGC isoliert.

GC (90-P, 6m 20% CW, 120°C) $t_R = 43$ min

IR (Film): 2945/2865/2820/1450/1365/1205/1190/1130/1115/1090/1015/995/965/945/920/890/850 cm^{-1}

PMR (CCl_4):

δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
3,7-3,3	m (breit)	H_2	1
3,23	s	$-\text{OCH}_3$	3
2,6-2,2	m (breit)	H_1, H_5	2
2,0-1,0	m (breit)	$\text{H}_3, \text{H}_4, \text{H}_6-\text{H}_8$	10

23.6. Exo-2-Methoxy-bicyclo[3.3.0.]octan (72h)

23.6.1. Endo-2-Tosyloxy-bicyclo[3.3.0.]octan (73t)^{143b)}



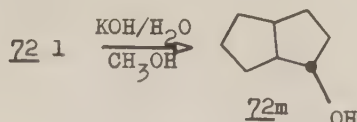
7 g ungereinigter Alkohol 73m (siehe 23.5.3.) werden mit 14 g (0,073 Mol) p-Toluolsulfonsäurechlorid (TsCl) in 30 ml trockenem Pyridin verestert. Am nächsten Tag gießt man in 300 ml Wasser, extrahiert mit Benzol (4 x), wäscht die vereinten organischen Phasen mit 5%iger Natriumcarbonatlösung, verdünnter Salzsäure und Wasser und trocknet sie über Magnesiumsulfat. Abrotieren des Lösungsmittels gibt 13 g öliges Tosylatgemisch, das ohne Reinigung weiterverarbeitet wird.

23.6.2. Exo-2-Acetoxy-bicyclo[3.3.0.]octan (72 1)^{143b)}



Das rohe Tosylat 73t (siehe 23.6.1.) wird mit 24 g Tetraäthylammoniumacetat (aus äquimolaren Mengen einer 20%igen Lösung von NEt_4OH und HOAc) in 250 ml Aceton 22 Stunden refluxiert. Danach wird der größte Teil des Acetons abrotiert, der Rückstand in 300 ml Wasser gegeben und mehrmals mit Äther extrahiert. Der Äther wird am Rotationsverdampfer entfernt und das rohe Acetat 72 1 (4,7 g) sofort verseift (siehe 23.6.3.).

23.6.3. Exo Bicyclo[3.3.0.]octan-2-ol (72m)^{143b)}



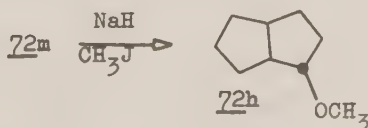
72 l wird mit 50 ml 10%iger methanolischer Kalilauge 15 Minuten refluxiert. Anschließend wird ein Teil des Methanols abrotiert und der Rest mit 200 ml Wasser verdünnt. Extrahieren mit Äther, Waschen mit Wasser, Trocknen mit Magnesiumsulfat, Abrotieren, Kurzwegdestillation i.V. und Trennung durch PGC gibt reinen exo-Alkohol 72m.

GC (90-P, 6m 20% CW, 160°C) $t_R = 79 \text{ min}$

Zum Vergleich unter gleichen Bedingungen: 208 $t_R = 42 \text{ min}$

IR (Film): 3315/2940/2860/1445/1345/1255/1190/1110/1065/1040/1010/995/975/935/925/885/855 cm^{-1}

23.6.4. Exo 2-Methoxy-bicyclo[3.3.0.]octan (72h)



72m wird analog zu 23.5.4. veräthert¹⁶⁵⁾.

GC (90-P, 6m 20% CW, 160°C) $t_R = 26 \text{ min}$

IR (Film): 2940/2860/2820/1450/1360/1210/1190/1095/1005/975/955/930/915/880/855/825 cm^{-1}

PMR (CCl_4):

δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
3,4-3,1	m (breit)	H_2	4
3,18	s	$-\text{OCH}_3$	
2,7-2,1	m (breit)	H_1, H_5	12
2,1-0,9	m (breit)	$\text{H}_3, \text{H}_4, \text{H}_6-\text{H}_8$	

CMR (C_6D_6):

30000 Durchläufe

Sweep width 4000 Hz

δ (ppm)	89,4	56,0	49,4	42,2	34,3/32,4/30,9/30,7/26,9
Zuordnung	C_2	$-\text{OCH}_3$	C_1	C_5	$\text{C}_3, \text{C}_4, \text{C}_6, \text{C}_7, \text{C}_8$

Intensität jeweils 1

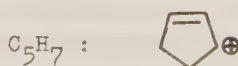
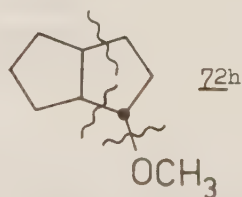
Massenspektrum:

m/e	15	27	28	29	39	41	42	43	45	53	54	55	58	59
%	6	17	7	10	21	41	5	7	9	9	8	10	43	22

m/e	66	67	71	72	79	80	81	82	93	108	109	111	140
%	5	45	100	21	16	26	9	6	16	55	7	12	13

Zuordnung einiger Ionen:

140 = Molekülion (M^+)	= $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$
108 = $\text{M}^+ - [\text{CH}_3\text{OH}]$	= C_8H_{12}
72 = $\text{M}^+ - [\cdot\text{C}_5\text{H}_8]$	= $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
71 = $72 - [\cdot\text{H}]$	= $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$
67 = $\text{M}^+ - [\cdot\text{C}_4\text{H}_8\text{O}] - [\cdot\text{H}]$	= C_5H_7
59 = $71 - 12$	= $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$
58 = $72 - [\text{:CH}_2]$	= $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$
41 = $67 - [\text{CH}=\text{CH}]$	= C_3H_5
39 = $67 - [\text{CH}_2=\text{CH}_2]$	= C_3H_3



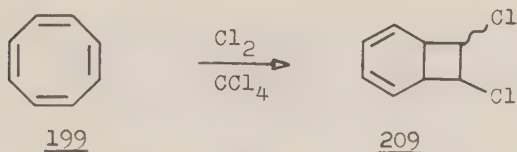
Die Hauptfragmente des Massenspektrums kann man mit zwei Spaltungen erklären:

1. Methanol-Abspaltung (108)
2. "Zerbrechen" des Moleküls (Spaltung der C_1-C_2 und der C_4-C_5 Bindung) in zwei Fragmente (72, 68)

Die positive Ladung bleibt bevorzugt am sauerstoffhaltigen Fragment, das sich durch H-Abspaltung zum Basis-Peak stabilisiert (71). Bleibt die positive Ladung im anderen Teil, so geht dieses ebenfalls durch H-Abspaltung in das Ion $C_5H_7^+$ über (67), von dem sich weitere Ionen (41, 39) ableiten.

23.7. 5-Methoxy-bicyclo[4.2.0.]octa-2,7-dien (75, 76h)

23.7.1. 7,8-Dichlor-bicyclo[4.2.0.]octa-2,4-dien (209)¹⁶⁶⁾



In eine Lösung von 83,2 g (0,8 Mol) frisch destilliertem COT in 160 ml Tetrachlorkohlenstoff werden unter Eiskühlung und gutem Rühren während 1,25 Stunden 56,8 g (0,8 Mol) Chlor eingeleitet. Der Endpunkt der Reaktion wird durch die Entfärbung der gelben Lösung erkannt, die dann mit festem Kaliumcarbonat geschüttelt, filtriert und i.V. fraktioniert wird. Nach Nenitzescu^{166b)} überwiegt bei dieser Darstellung das trans 7,8-Dichlor-bicyclo[4.2.0.]octa-2,4-dien.

Ausbeute 80 g (57% d.Th.) (Lit.^{166b)}: 71% d.Th.)

Kp.: 51° - 53°C/0,15 Torr

$n_D^{25} = 1,5421$

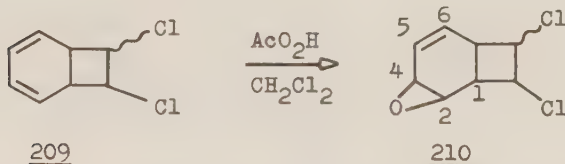
IR (Film): 3035/2910/1580/1410/1375/1285/1250/1200/1090/1070/
995/950/860/850/785/740/715 cm^{-1}

PMR (CCl_4):

δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
6,0-5,5	m (schmal)	H_2 - H_5	4
4,8-4,2	m (breit)	H_7 , H_8	2
4,1-2,7	m (breit)	H_1 , H_6	2

Zur genauen Analyse der PMR-Spektren von cis und trans 209
vgl. Lit. 166c. Zum Mechanismus der Chlorierung siehe z.B.
Lit. 111, 166c,d.

23.7.2. 8,9-Dichlor-3-oxa-tricyclo[5.2.0.0.^{2,4}]non-5-en (210)
167) *)



Zu einer mechanisch gerührten, eisgekühlten Lösung von 80 g
(0,456 Mol) 209 in 800 ml Methylenchlorid gibt man 145 g
(1,37 Mol) wasserfreies, gepulvertes Natriumcarbonat¹⁶⁰⁾. Man
tropft bei 5° - 10°C Innentemperatur vorsichtig 100,5 g mit
Natriumacetat neutralisierte 38%ige Peressigsäure (0,503 Mol)
in 150 ml Methylenchlorid hinzu. Nach Aufwärmen auf Raumtem-
peratur läßt man über Nacht rühren und arbeitet nach 23.4.1.
auf. Kurzwegdestillation i.V. (Kp.: 55° - 90°C/0,005 Torr)
gibt 56,7 g (65% d.Th.).

$n_D^{20} = 1,5392$ (Lit.^{167b)} $n_D^{20} = 1,5393$

*) Zur Nomenklatur vergleiche Lit. 168

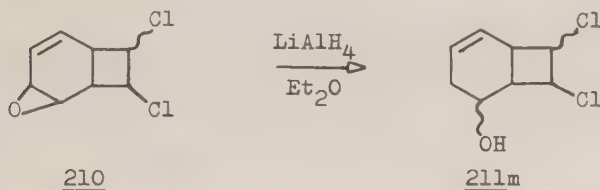
IR (Film): 3020/2985/1640/1435/1395/1365/1310/1295/1260/1245/
1200/1090/1020/965/920/860/835/805/785/760/735/
705/670/645 cm^{-1}

PMP (CCl_4):

δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
6,4-5,6	m (breit)	H_5, H_6	2
4,8-4,0	m (breit)	H_8, H_9	2
3,8-2,7	m (breit)	$\text{H}_1, \text{H}_2, \text{H}_4, \text{H}_7$	4

Das Epoxid 210 wird erst im Tiefkühlschrank fest und nicht schon während der Destillation wie Reppe et al.^{167b)} beschreiben.

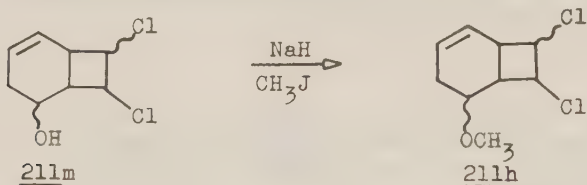
23.7.3. 7,8-Dichlor-bicyclo[4.2.0.]oct-4-en-2-ol (211m)^{167a)}



14,1 g (0,0738 Mol) 210 in 200 ml trockenem Äther werden unter Eiskühlung zügig zu einer gerührten Suspension von 3,42 g (0,09 Mol) Lithiumaluminiumhydrid in 250 ml absolutem Äther getropft. Nach 4,5-stündigem Refluxieren wird unter Eiskühlung mit 30 ml Wasser versetzt, gefolgt von genügend 20%iger Schwefelsäure, um alle Salze zu lösen. Die wässrige Phase wird abgetrennt und mit Äther (5 x) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Ausbeute 13,3 g (94% d.Th.).

IR (Film): 3350/3025/2970/2930/2895/1640/1440/1440/1250/1150/
1065/1050/905/775/710 cm^{-1}

23.7.4. 7,8-Dichlor-5-methoxy-bicyclo[4.2.0.]oct-2-en (211h)



3,6 g (18 Mol) roher Alkohol 211m wird mit 3 g Natriumhydrid (Öldispersion) in 10 ml Methyljodid veräthert¹⁶⁵⁾ (analog 23.5.4.). Die GC-Analyse (F 20, 10 G 10, 120°C, $t_R = 11,7/14,1/15,9$ min) zeigt drei Verbindungen im Verhältnis 1:1:1 an. Für die weitere Synthese ist eine präparative Trennung nicht erforderlich.

Spektren des Isomerengemischs 211h

IR (Film): 3025/2985/2925/2890/2850/2820/1645/1440/1370/1305/
1250/1215/1195/995/930/890/855/825/770/735/715/
670/640 cm^{-1}

PMR (CCl_4):

$\delta(\text{ppm})$	Signallform	Zuordnung	Anzahl
5,66	m (schmal)	H_2, H_3	2
4,5-3,7	m (breit)	H_7, H_8	2
3,6-2,4	m (breit)	$\text{H}_1, \text{H}_5, \text{H}_6$	6
3,22			
3,27	s	$-\text{OCH}_3$	
3,30			
2,4-2,0	m (breit)	H_4	2

Massenspektrum der Verbindung mit kürzester Retentionszeit
(GC-MS-Kopplung):

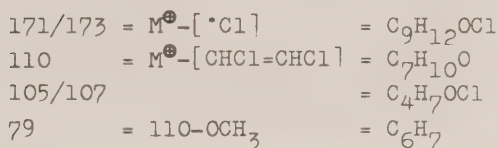
m/e	26	27	28	29	30	41	45	49	50	51	53	58	65	67
%	6	15	6	6	27	20	33	7	6	19	5	22	11	13

m/e	75	77	78	79	80	91	95	96	103	105	107	109	110
%	6	21	18	28	10	13	17	6	12	100	34	20	89

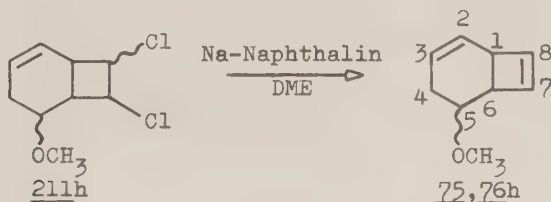
m/e	111	135	148	150	171	173
%	9	9	4	3	2	1

Die Massenspektren der beiden anderen Isomeren sind diesem sehr ähnlich. In keinem Spektrum tritt ein Moleküllion auf, und die Massen 105/110 sind jeweils die intensivsten Peaks.

Zuordnung einiger Ionen:



23.7.5. 5-Methoxy-bicyclo[4.2.0.]octa-2,7-dien (75, 76h)



Unter Rühren tropft man in einer Stickstoffatmosphäre innerhalb von 2 Stunden 1 g (4,8 Mol) 211h in 12 ml absolutem Dimethoxyäthan (DME) zu einer dunkelgrünen Lösung von 0,7 g (0,03 Mol) Natrium und 7,8 g (0,061 Mol) Naphthalin in 150 ml

trockenem DME^{99a)}. (Das Natrium wird durch Abspülen mit Äthanol und Äther von der Oxidschicht befreit.) Um überschüssiges Reduktionsmittel zu zerstören, leitet man Sauerstoff in die tief violette Lösung. Anschließend destilliert man bei 200 Torr das DME ab und verdünnt den Rest mit Kaliumcarbonatlösung. Extrahieren mit Äther, Trocknen über Magnesiumsulfat, Einengen (20 cm-Vigreuxkolonne), Kurzwegdestillation i.V. und PGC liefern 60 mg (10% d.Th.) Produktgemisch 75, 76h.

GC (90-P, 6m 20% QF-1, 120°C und F 20, 10 G 10, 70°C)

Verbindung	t _R (min)		%
	90-P	F 20	
<u>76h</u>	18,6	10,4	25
<u>75h</u>	19,9	10,7	75
Naphthalin	-	26,1	-

Die exo-endo Zuordnung ist nicht eindeutig. Sie erfolgt lediglich auf Grund des Synthesewegs (das Bicyclo[4.2.0.]octan-Gerüst sollte bevorzugt von der exo-Seite epoxidiert werden). Cope^{167a)} macht keine genauen Angaben zum exo/endo Verhältnis, da er die Epoxide 210 vor der Reduktion trennt.

Bis auf die Dehalogenierung erfolgte die Synthese nach 23.7 in guten Ausbeuten. Dieser letzte Syntheseschritt ließe sich durch neue Verfahren⁹⁸⁾ verbessern, z.B.

a) Ersatz von Naphthalin durch 1-(N,N-Dimethylamino)-naphthalin^{99b)}, das durch Extraktion mit verdünnter Salzsäure leichter von den Produkten zu trennen ist;
Dehalogenierung mit

b) Natrium in t-Butanol¹⁰⁰⁾

c) Natrium in flüssigem Ammoniak¹⁰¹⁾

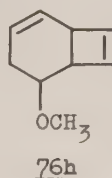
d) einem Nickel-Dipyridyl-Komplex¹⁰²⁾

Spektren des endo-5-Methoxy-bicyclo[4.2.0.]octa-2,7-diens
(76h)

IR (CCl₄): 3030/2975/2915/2850/2825/1640/1435/1355/1345/1265/
1145/1100/995/960/950/875/700 cm⁻¹

PMR (CCl₄):

δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
6,13	d (J=2,5 Hz)	H ₇ , H ₈	1
5,82	d (J=2,5 Hz)	H ₇ , H ₈	1
5,7-5,5	m (breit)	H ₂ , H ₃	2
3,5-3,0	m (breit)	H ₁ , H ₅ , H ₆	6
3,30	s	-OCH ₃	
2,8-1,6	m (breit)	H ₄	2

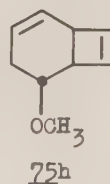


Spektren des exo-5-Methoxy-bicyclo[4.2.0.]octa-2,7-dien (75h)
(zu ca. 10% durch 76h verunreinigt)

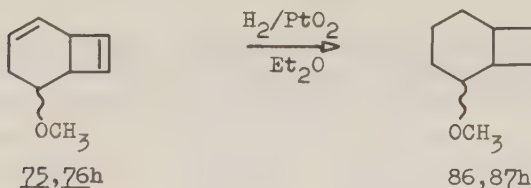
IR (CCl₄): 3030/2980/2925/2850/2820/1640/1450/1355/1280/1210/
1195/1100/1070/990/975/700/680 cm⁻¹

PMR (CCl₄):

δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
6,04	d (J=3 Hz)	H ₇ , H ₈	1
5,95	d (J=3 Hz)	H ₇ , H ₈	1
5,8 -5,4	m (breit)	H ₂ , H ₃	2
3,5 -3,2	m (breit)	H ₁ , H ₅	5
3,22	s	-OCH ₃	
3,15-2,9	m (breit)	H ₆	1
2,25-1,9	m (breit)	H ₄	2



23.8. 2-Methoxy-bicyclo[4.2.0]octan (86, 87h)



Eine kleine Probe der nach 23.7.5. hergestellten ungesättigten Methyläther 75, 76h wird bei Raumtemperatur hydriert (PtO_2 in Äther).

GC (F 20, 10 G 10, 70°C)

Verbindung	t_R (min)	%
<u>86h</u>	13,2	75
<u>87h</u>	14,0	25

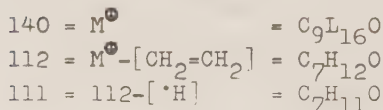
Mit den hydrierten Desaminierungsprodukten von 59e besteht keine gaschromatographische Übereinstimmung.

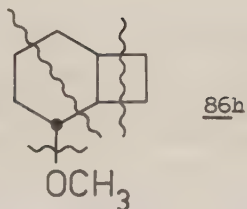
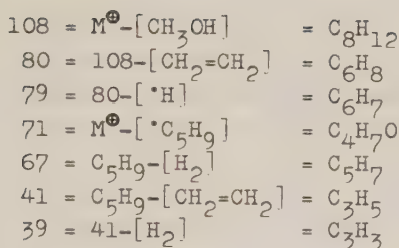
Von dem Hauptprodukt (exo-2-Methoxy-bicyclo[4.2.0.]octan (86h)) wird durch GC-MS-Kopplung ein Massenspektrum aufgenommen.

m/e	15	27	28	29	39	41	43	45	53	54	55	58	66	67
%	11	28	14	13	28	58	12	14	12	7	15	11	7	36

m/e	71	72	79	80	81	84	93	97	108	111	112	125	140
%	100	13	20	38	12	22	14	19	23	26	18	1	2

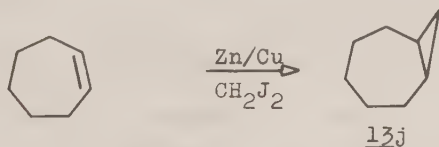
Zuordnung einiger Ionen:





Ein Vergleich mit dem Massenspektrum von 2-Methoxy-bicyclo[3.3.0.]octan (72h) (siehe 23.6.4.) zeigt Übereinstimmung der wichtigsten Fragmente (140/111/108/80/71/67/41/39). Die Intensitäten dieser Fragmente stimmen (bis auf den Basispeak 71) nicht überein, so daß das Ergebnis des GC-Vergleichs bestätigt wird.

23.9. Cis Bicyclo[5.1.0.]octan (13j)¹⁶⁹⁾



Analog der Darstellung von Norcaran¹⁷⁰⁾ wird aus 31,2 g (0,325 Mol) Cyclohepten, 95 g (0,355 Mol) Methylenjodid und 24,6 g aktivem Zink/Kupfer-Paar^{*)} in 125 ml absolutem Äther 2 g (5,6% d.Th.) 13j dargestellt.

Kp.: 63° - 65°C/95 Torr (1 m Drehbandkolonne)

Durch PGC wird eine Probe für die Spektroskopie gewonnen.

GC (90-P, 6m 20% QF-1, 110°C) $t_R = 12$ min

IR (Film): 3055/2985/2905/2845/2690/2035/1460/1440/1045/1020/
920/850/800/735 cm^{-1}

*) bessere Darstellung von aktiviertem Zink findet man in Lit.

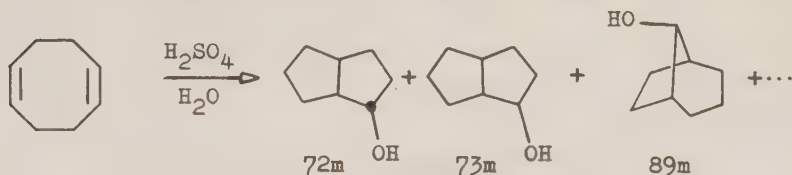
PMR (CHCl_3):

δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
2,5-0,6	m (breit)	H_1 bis H_8	13
0,2-0	m (schmal)	endo H_8	1

IR^{169, 172}) - und PMR¹⁷³) -Spektren stimmen mit Literaturdaten überein.

23.10. Syn-8-Methoxy-bicyclo[3.2.1.]octan (88h)

23.10.1. Anti Bicyclo[3.2.1.]octan-8-ol (89m)^{176, 177})



Unter Rühren tropft man zu 500 g 75%iger Schwefelsäure (390 g konzentrierte Schwefelsäure und 110 g Wasser) 108 g (1 Mol) all cis-Cycloocta-1,5-dien mit solcher Geschwindigkeit, daß die Innentemperatur mit einem Eisbad zwischen 5° und 10°C gehalten werden kann (Dauer 20 min)¹⁷⁷). Nach weiterem einstündigem Rühren bei 10°C wird auf 1 kg Eis gegossen und wasserdampfdestilliert. Das Destillat (ca. 1,7 l) wird gründlich ausgeäthert, die vereinten organischen Phasen mit Wasser neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Äthers am Rotationsverdampfer bleiben 91 g Rohprodukt, die bei 5 Torr über eine 30 cm-Vigreuxkolonne in eine Olefin- und Ätherfraktion (40 g, Kp. bis 78°C) und eine Alkoholfraktion (30 g, Kp. $> 78^\circ\text{C}$, Ausbeute 24% d.Th.) getrennt werden. Die Alkohole werden schon im Destillationskühler fest. (Woodward beschreibt eine elegantere Synthese¹⁷⁶.)

Die GC-Analyse der Alkoholfraktion zeigt sechs Produkte, von

denen 89m durch PGC in 90%iger Reinheit als weißer Feststoff isoliert werden kann. 72m und 73m werden durch Vergleich der Retentionszeit mit der einer authentischen Probe nachgewiesen (siehe 23.5.3. und 23.6.3.).

GC (F20, 50m CW + KOH, 120°C; 90-P, 6m 20% CW, 160°C)

Verbindung	t _R (min)		%
	F 20	90-P	
<u>73m</u>	31,8		22
<u>72m</u>	32,5	57	34
?	33,3		6
<u>89m</u>	35,4	66	30
?	52,2	77	5
?	52,9		3

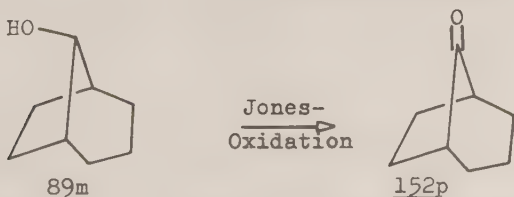
Spektren des anti Bicyclo[3.2.1.]octan-8-ols (89m)

IR (CCl₄): 3630/3400/2950/2885/1455/1170/1110/1065/1035/
960 cm⁻¹

IR (CS₂)¹⁷⁷): 955/1030/1058 cm⁻¹

PMR (CCl₄): H₈ (α-Proton): δ = 3,64 ppm (s)

23.10.2. Bicyclo[3.2.1.]octan-8-on (152p)^{176, 177})



Zu einer auf 0°C gekühlten und gerührten Lösung von 625 mg (5 mMol) 89m in 10 ml Aceton tropft man eine Lösung von 3 g (10 mMol) Natriumdichromat-Monohydrat und 2 g konzentrierter

Schwefelsäure in 10 ml Wasser¹⁷⁷⁾. Nach zweistündigem Rühren bei 0°C wird mit Wasser verdünnt und ausgeäthert (4 x je 40 ml). Die vereinten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser neutral gewaschen. Trocknen über Magnesiumsulfat und Abziehen des Äthers gibt 500 mg (80% d.Th.) Rohprodukt, das noch etwas nicht oxidierten anti Alkohol 89m enthält.

GC (F 20, 25m CW + KOH, 90°C; 90-P, 6m 20% CW, 150°C)

Verbindung	t _R (min)		%
	F 20	90-P	
<u>205p</u>	37,2	62	6
<u>152p</u>	39,2	66	77
?	41,8		5
<u>89m</u>	78,5	81	12

Durch PGC wird das Hauptprodukt 152p als weißer Feststoff abgetrennt, der noch eine unbekannte Verunreinigung enthält. Das nach üblichen Methoden⁸⁴⁾ hergestellte 2,4-Dinitrophenylhydrazon von 152p schmilzt nach einmaligem Umkristallisieren aus Äthanol bei 175° - 176°C (Lit.¹⁷⁷⁾ 175,2° - 176,2°C).

Spektren des Bicyclo[3.2.1.]octan-8-ons (152p)

IR (CCl₄): 2950/2885/2870/1775/1745/1705/1475/1455/1410/1300/
1290/1195/1080/1005/965/700 cm⁻¹

IR (KBr)¹⁷⁷⁾: 1770/1740/1705 cm⁻¹ für C=O

PMR (CCl₄): δ = 2,5 - 1,2 ppm (m, breit)

23.10.3. Syn Bicyclo[3.2.1.]octan-8-ol (88m)^{176, 177)}

400 mg (3,2 mMol) des nach 23.10.2. hergestellten Ketons 152p werden in 30 ml Eisessig und 8 Tropfen konzentrierter Salzsäure mit katalytischen Mengen Platindioxid hydriert¹⁷⁷⁾.

Nach Abfiltrieren des Katalysators wird in 300 ml Eiswasser gegossen, in dem 20 g NaOH gelöst sind. Extrahieren mit Äther (5 x), Neutralwaschen der vereinten organischen Phasen mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser und Abrotieren des Äthers liefern ca. 0,6 g öligen Rückstand. Um die entstandenen Acetate zu verseifen, wird das Öl eine Stunde in methanolischer Natronlauge (3 g NaOH, 24 g H₂O, 24 g CH₃OH) gekocht. Nach Verdünnen mit Wasser werden die Produkte durch Ätherextraktion isoliert, mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Entfernen des Äthers am Rotationsverdampfer gibt 270 mg (67% d.Th.) Rohmaterial, aus dem durch PGC 96% reiner syn Alkohol 88m abgetrennt wird.

GC (F 20, 50m CW + KOH, 130°C; 90-P, 6m 20% CW, 160°C)

Verbindung	t _R (min)		%
	F 20	90-P	
<u>73m</u>	23,6	49	5
?	25,7		1
<u>89m</u>	26,1	55	14
<u>88m</u>	29,2	63	80



Spektren des syn Bicyclo[3.2.1.]octan-8-ols (88m)

IR (CCl₄): 3630/3480/2940/2875/1475/1450/1395/1355/1320/1205/
1165/1100/1075/1040/980/905 cm⁻¹

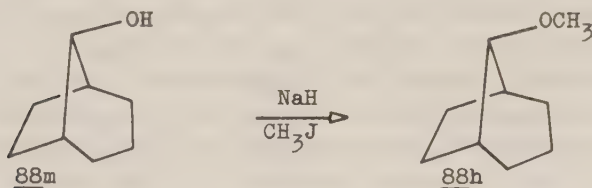
IR (CS₂)¹⁷⁷): 955/1040/1078 cm⁻¹

PMR (CCl₄): H₈(d-Proton): δ = 3,93 ppm (t, breit, J = 4,5 Hz)

Zur Sicherstellung der Struktur wird das Phenylurethan des Hauptprodukts 88m hergestellt⁸⁴⁾ und aus Pentan umkristallisiert.

Schmp.: 135° - 136°C (Lit.¹⁷⁷) 136,7° - 137°C)

23.10.4. Syn-8-Methoxy-bicyclo[3.2.1.]octan (88h)



Veräthern von 88m erfolgt analog 23.5.4.. Durch PGC wird eine 95% reine Probe für die Spektroskopie gewonnen.

GC (90-P, 6m 20% CW, 130°C; F 20, 12 G 3, 100°C)

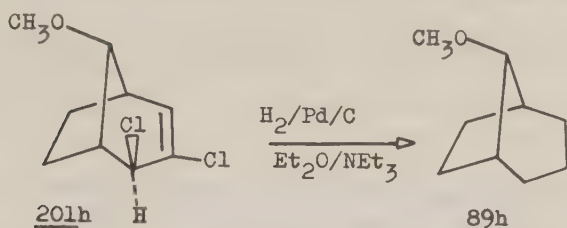
Verbindung	t _R (min)		%
	90-P	F 20	
<u>73h</u>		21,6	0,5
<u>89h</u>	26	22,2	4,5
<u>88h</u>		23,1	95

IR (Film): 2930/2875/2825/1475/1455/1380/1330/1260/1250/1215/
1200/1130/1115/1095/1050/1005/955/900/845/805 cm⁻¹

PMR (CCl₄):

δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
3,5-3,2	m (breit)	H ₈	4
3,33	s	-OCH ₃	
2,25-0,85	m (breit)	H ₁ -H ₇	12

23.11. Anti-8-Methoxy-bicyclo[3.2.1]octan (89h)



Ca. 1 g 3,4-exo-Dichlor-anti-8-methoxy-bicyclo[3.2.1.]oct-2-en (201h)¹⁵¹⁾ wird in Äther gelöst, mit überschüssigem Tri-äthylamin versetzt und über Nacht mit 10% Palladiumkohle katalytisch hydriert. Es wird vom Katalysator abfiltriert, mit verdünnter Salzsäure (2 x), Wasser (1 x), Natriumhydrogencarbonatlösung (2 x) und Wasser (1 x) gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels wird durch PGC reiner anti-Äther 89h isoliert.

GC (90-P, 6m 20% SE 52, 130°C) $t_R = 32 \text{ min}$

(F 20, 10 G 10, 70°C) $t_R = 10,6 \text{ min}$

IR (Film): 2915/2855/2810/1460/1445/1370/1210/1185/1175/1160/
1120/1100/1080/995/930/875/840/815/760 cm^{-1}

PMR (CCl_4):

$\delta(\text{ppm})$	Signalform	Zuordnung	Anzahl
3,19	s	$-\text{OCH}_3$	4
3,12	s (breit)	H_8	
2,35-2,05	m (breit)	H_1, H_5	2
2,05-1,1	m (breit)	$\text{H}_2-\text{H}_4, \text{H}_6, \text{H}_7$	10

23.12. Methoxymethyl-cycloheptan (94h)

910 mg (7,1 mMol) Cycloheptylcarbinol wird analog 23.5.3. mit Methyljodid/Natriumhydrid veräthert.

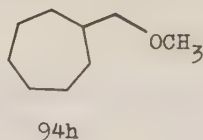
GC (90-P, 6m 20% CW, 130°C) $t_R = 51 \text{ min}$

(F 20, 12 G 3, 80°C) $t_R = 41,9$ min

IR (Film): 2980/2925/2855/2825/2810/1460/1390/1205/1180/1120/
965 cm^{-1}

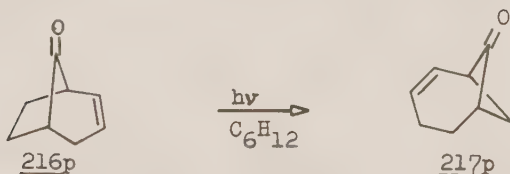
PMR (CCl_4):

δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
3,25	s	$-\text{OCH}_3$	3
3,09	d ($J=6\text{Hz}$)	$\alpha\text{-H}$	2
2,1-0,9	m (breit)	aliphatic.-H	13



23.13. Syn-7-Methoxy-bicyclo[4.1.1.]octan (94h)

23.13.1. Bicyclo[4.1.1.]oct-2-en-7-on (217p)¹⁷⁸⁾



3,04 g (25 mmol) Bicyclo[3.2.1.]oct-2-en-8-on (216p)¹⁷⁶⁾ wird unter Stickstoff in 450 ml gereinigtem Cyclohexan bei Raumtemperatur bestrahlt ($\lambda > 300$ nm, 500 Watt; das Cyclohexan wird zur Reinigung mit 100 ml konzentrierter Schwefelsäure über Nacht gerührt und nach Abtrennen der Schwefelsäure und Schütteln mit Natriumhydrogencarbonatlösung über Phosphorpentoxid abdestilliert). Nach fünfstündigem Bestrahlen hat sich ein Gleichgewicht gebildet, in dem die Ketone 216p und 217p im Verhältnis 2,1:1 vorliegen. Nach der GC-Analyse wird die Lösung sofort weiterverarbeitet.

GC (F 20, 25m CW + KOH, 110°C)

Verbindung	?	<u>216p</u>	?	<u>217p</u>	?
t_R (min)	3,2	10,8	11,6	12,0	18,3

23.13.2. Bicyclo[4.1.1.]octan-7-on (218p)¹⁷⁸⁾

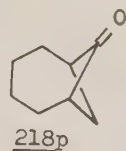
Das nach 23.13.1. hergestellte ungesättigte Ketongemisch wird in Cyclohexan mit 10% Palladiumkohle hydriert. Durch PGC wird 218p als weißer Feststoff in 95% iger Reinheit isoliert. GC (F 20, 50m CW+KOH, 130°C; 90-P, 6m 20% CW+KOH, 145°C)

Verbindung	t _R (min)		%
	F 20	90-P	
<u>218p</u>	20,0	30	35
<u>152p</u>	22,2	35	65

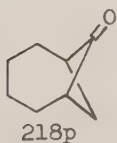
IR (CCl₄): $\nu_{C=O} = 1765 \text{ cm}^{-1}$

PMR (CCl₄):

δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
3,4 -3,0	m (breit)	H ₁ , H ₅ ,	2
2,25-1,25	m (breit)	H ₂ -H ₄ , H ₆ , H ₇	10



23.13.3. Syn Bicyclo[4.1.1.]octan-7-ol (92m)



300 mg (2,4 mMol) 218p in 3 ml Methanol wird zu einer auf 0°C gekühlten und gerührten Lösung von 152 mg (4 mMol) Natriumborhydrid in 10 ml Methanol und 1 ml 25%iger Natronlauge gegeben (176, 179). Nach etwa 2 Stunden gibt man noch eine Spatelspitze Natriumborhydrid hinzu und läßt über Nacht bei Raumtemperatur rühren. Dann verdünnt man mit Wasser und isoliert die Produkte durch kontinuierliche Extraktion mit Äther. Nach Abrotieren des Äthers bleiben 200 mg (66% d.Th.) weißer Feststoff zurück, dessen GC-Analyse nur ein Hauptprodukt zeigt.

GC (F 20, 25m CW + KOH, 110°C; 90-P, 6m 20% CW + KOH, 140°C)

Verbindung	t_R (min)		%
	F 20	90-P	
<u>89m</u>	15,8	-	0
<u>88m</u>	18,0	39	3
<u>92m</u>	21,3	45	97

Für spektroskopische Zwecke wird das Hauptprodukt durch PGC in reiner Form isoliert (Schmp. 133° - 134°C).

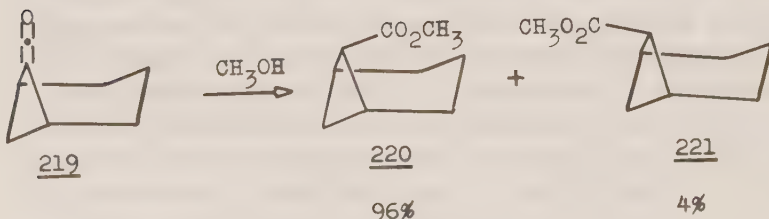
IR (CCl_4): 3625/3490/2920/2865/2850/1470/1440/1395/1245/1170/1155/1135/1110/1070/1040/1025/940 cm^{-1}

PMR (CCl_4):

δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
4,37	t (breit, $J=7\text{Hz}$)	H_7	1
2,67	t (breit, $J=6\text{Hz}$)	H_1, H_6	2
2,3-0,8	m (breit)	$\text{H}_2\text{-H}_5, \text{H}_8, \text{-OH}$	11

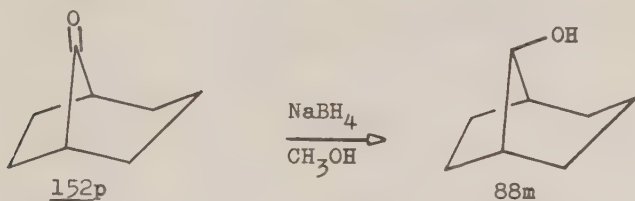
Diskussion der Stereochemie:

Die Konfiguration der 7-Hydroxygruppe (syn-Stellung) gründet auf Modellbetrachtung und Analogien. So liefert z.B. die Methanololyse des Ketens 219 überwiegend den syn Methylester 220¹⁸⁰):



Der für die Stereochemie der Produkte entscheidende Angriff

des Protons erfolgt hier zu 96% von der anti-Seite. Die **Methylengruppen** des größeren Rings schirmen die syn-Seite der reagierenden Gruppe vor einem Angriff ab. Ähnliche sterische Verhältnisse liegen bei der Reduktion des Ketons 152p mit Lithiumaluminiumhydrid (eigener Versuch) oder Natriumborhydrid in Methanol¹⁷⁶⁾ vor, überwiegend bzw. ausschließlich entsteht syn-Alkohol 88m :



23.13.4. Syn-7-Methoxy-bicyclo[4.1.1.]octan (92h)

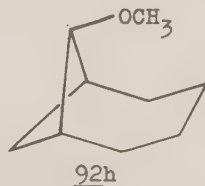
Der Alkohol 92m wird analog 23.5.4. veräthert und durch PGC in reiner Form isoliert.

GC (90-P, 6m 20% CW + KOH, 120°C) $t_R = 18 \text{ min}$
 (F 20, 12 G 3, 80°C) $t_R = 50,2 \text{ min}$

IR (Film): 2910/2860/2825/1465/1450/1440/1380/1355/1250/1230/
 1215/1195/1150/1120/1075/1055/1030/1020/1005/930/
 790/755 cm^{-1}

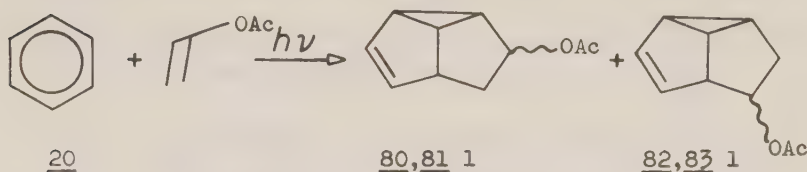
PMR (CCl_4):

$\delta(\text{ppm})$	Signalform	Zuordnung	Anzahl
3,84	t ($J=7\text{Hz}$)	H_7	1
3,20	s	$-\text{OCH}_3$	3
3,0-2,45	m (breit)	H_1, H_6	2
2,3-0,8	m (breit)	$\text{H}_2-\text{H}_5, \text{H}_8$	10



23.14. 7-Methoxy-tricyclo[3.3.0.0.^{2,8}]oct-3-en (80, 81h) und
6-Methoxy-tricyclo[3.3.0.0.^{2,8}]oct-3-en (82, 83h)

23.14.1. 6(7)-Acetoxy-tricyclo[3.3.0.0.^{2,8}]oct-3-en (80 1 -
83 1)¹⁸¹⁾



250 ml nicht stabilisiertes Vinylacetat und 200 ml Benzol werden unter Stickstoff 48 Stunden bestrahlt ($\lambda = 253,7$ nm; Hg-Niederdruck Tauchlampe der Firma Gräntzel, Karlsruhe; maximal belastbar 200 mA/500 V). Belichtungsgefäß und Lampe werden dabei auf Raumtemperatur gekühlt, Von Zeit zu Zeit wird der UV-Strahler vom Polymeren befreit. Die Lösung wird am Rotationsverdampfer bei 25°C eingeeengt und anschließend durch Kurzwegdestillation i.V. gereinigt. Die GC-Analyse zeigt auf einer 10 G 3-Säule mindestens sechs Verbindungen, die nicht vollständig getrennt werden.

GC (F 20, 10 G 3, 110°C)

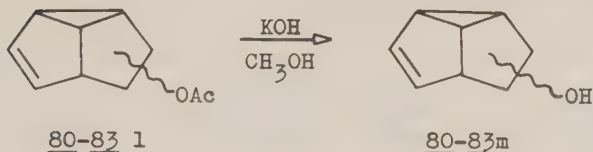
t_R (min)	%
16,8	1
17,7	2
18,1	51
19,7	24
20,6	5
22,1	17

Auf einer anderen Säule (F 20, 25m CW + KOH, 120°C) sind nur vier Verbindungen zu erkennen, von denen eine stark überwiegt (vgl. 23.14.2.). Eventuell treten auf einer Säule bei der analytischen Gaschromatographie Umlagerungen auf.

Die Produktaufklärung ist schwierig, da die Hauptprodukte durch PGC (90-P, 6m 20% CW, 160°C) nur schlecht getrennt werden und sehr empfindlich sind (gelbes Öl, das in 2 Stunden bei 25°C schwarz wird). Destillation

über Maleinsäureanhydrid¹⁸¹⁾ bringt keine Veränderung der Produkte, die deshalb sofort weiter umgesetzt werden (siehe 23.14.2.).

23.14.2. Tricyclo[3.3.0.0.^{2,8}]oct-6-en-3(4)-ol (80m - 83m)
181)



Die Acetate 80 1-83 1 werden mit überschüssigem Kaliumhydroxid in wässrigem Methanol ($\text{KOH}:\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH} = 1:1:10$) über Nacht bei 25°C verseift. Die dabei entstehenden Alkohole werden nach Verdünnen mit Wasser durch Ätherextraktion isoliert und i.V. kurzwegdestilliert.

GC-Analyse und Trennung durch PGC gibt folgende Ergebnisse:

GC (F 20, 25m CW + KOH, 110°C ; 90-P, 6m 20% CW + KOH, 140°C)

Verbindung	t_R (min)		%
	F 20	90-P	
<u>81m</u>	12,5	28	65
<u>82</u> , <u>80m</u>	13,9	33	4
?	19,1	39	4
	21,9	46	4
<u>83m</u>	25,6	53	23

Weitere Verbindungen sind jeweils zu weniger als 1% an den Produkten beteiligt. Die beiden Hauptprodukte können durch PGC isoliert und spektroskopisch identifiziert werden.

Spektren des endo Tricyclo[3.3.0.0.^{2,8}]oct-6-en-3-ols (81m)

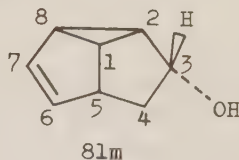
Reinheit 98% (weißer Feststoff)

Schmp.: 95° - 97°C

IR (CCl₄): 3595/3480/3055/3040/2945/2855/1590/1440/1410/1350/
1325/1300/1265/1245/1185/1160/1130/1070/1055/1035/
995/920/905/890/715/680 cm⁻¹

PMR (CCl₄):

δ(ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
6,0 -5,6	d,d(J=2Hz;5Hz) und m (breit)	H ₆ , H ₇	2
4,85-4,3	m (breit)	H ₃	1
3,3 -3,0	m (breit)	H ₅	1
2,76	q (J=6,5Hz)	H ₈	1
2,23	d,d(J=6Hz;8Hz)	H ₁ , H ₂ ,	1
2,1 -1,6	m (breit)	H ₄ , -OH	4



Zweimaliges Schütteln mit D₂O läßt das α-Proton (H₃) zu einem sehr breiten Triplet werden (δ = 4,53 ppm; J = 7 Hz) und ermöglicht die Zuordnung des Hydroxylprotons zum komplexen Signal bei 2,1 - 1,6 ppm. Behandlung der PMR-Lösung mit Shift-reagenz¹²⁵⁾ bringt keine neuen Aufschlüsse.

Interpretation der Spektren

Folgende Strukturelemente können aus dem IR-Spektrum abgeleitet werden¹²⁴⁾:

a) scharfe, starke Bande bei 3595 cm⁻¹ ⇒ OH-Valenzschwingung einer starken intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung, die nur in endo-Derivaten der Tricyclo[3.3.0.0.^{2,8}]oct-6-en-Struktur möglich ist; dabei ist die Wasserstoffbrückenbindung der 3-endo-Verbindung (81m) durch bessere Koordination mit der Doppelbindung stärker als die der entsprechenden 4-endo-

Verbindung (83m). (Zur Diskussion verschiedener OH-Brückenbindungen in Tricyclo[3.3.0.0.^{2,8}]octanderivaten vgl. Literatur 104-106)

b) starke Bande bei 3055 cm^{-1} und Schulter bei $3040\text{ cm}^{-1} \Rightarrow$ CH-Valenzschwingung in Olefinen und Cyclopropanen

c) $2945/2855\text{ cm}^{-1} \Rightarrow$ aliphatische CH-Valenzschwingung

d) schwache Bande bei $1590\text{ cm}^{-1} \Rightarrow$ C=C-Valenzschwingung gespannter Fünfringolefine (vgl. z.B. 78h, 153h, 165k-168k, 171k, 79k in den Abschnitten 12.6., 14.2., 15. und 18.2.)

e) $1055\text{ cm}^{-1} \Rightarrow$ CO-Valenzschwingung

PMR-Spektrum:

Ein Vergleich mit dem bekannten Spektrum¹⁰⁴⁾ des Alkohols 83m zeigt die große Ähnlichkeit der olefinischen Protonen. Ein weiterer Strukturhinweis ist durch Vergleich der α -Protonensignale mit denen der gesättigten Tricyclo[3.3.0.0.^{2,8}]octan-3-ole (95, 96m)¹⁰⁶⁾ möglich, da das α -Proton nur wenig von der Doppelbindung beeinflusst werden sollte:

<u>96m</u> (endo)	$\alpha\text{-H: } \delta = 4,82\text{ ppm (m, breit)}$
<u>95m</u> (exo)	$\alpha\text{-H: } \delta = 4,12\text{ ppm (t, } J = 6\text{ Hz)}$

Chemische Verschiebung und Signalform von H_3 gleichen mehr dem α -Proton des endo-Alkohols 96m als dem des exo-Epimeren 95m.

Spektren des endo Tricyclo[3.3.0.0.^{2,8}]oct-6-en-4-ols (83m)¹⁰⁴⁾

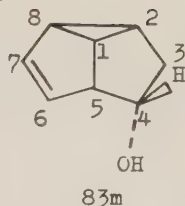
Reinheit 85%

IR (CCl_4): $3625/3595/3350/3055/3040/2950/2860/1590/1445/1395/$
 $1355/1290/1270/1230/1160/1115/1075/1065/1030/985/$
 $950/925/915/900/845/700/650\text{ cm}^{-1}$

IR (CS_2)¹⁰⁴⁾: $3625/3610/3050/3040/810-650\text{ cm}^{-1}$

PMR (CCl_4):

δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
5,71	d, d ($J=2\text{Hz}; 5\text{Hz}$)	H_7	2
5,53	d, d (breit)	H_6	
4,3	d, d, d ($J=9\text{Hz}; 8\text{Hz}; 5,5\text{Hz}$)	H_4	1
3,0	t, t ($J=2\text{Hz}; 5,5\text{Hz}$)	H_5	1
2,65-1,6 m	(breit)	$\text{H}_1-\text{H}_3, \text{H}_8, -\text{OH}$	4
1,55-1,0 m	(breit)		2



Interpretation der Spektren¹²⁴⁾

3625 cm^{-1}	OH Valenzschwingung des freien OH
3595 cm^{-1}	schwache intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung
3350 cm^{-1}	intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung, hier viel stärker als in <u>81m</u>
1075 cm^{-1}	CO-Valenzschwingung
3055 cm^{-1} -1590 cm^{-1}	wie in <u>81m</u>

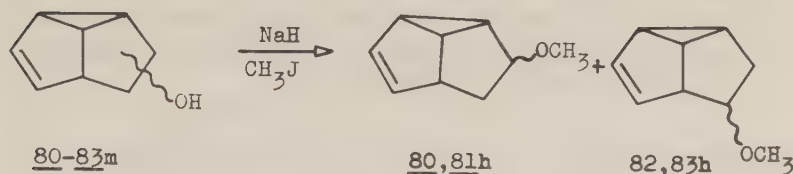
Das PMR-Spektrum stimmt mit Literaturdaten¹⁰⁴⁾ überein.

Ein Vergleich der α -Protonensignale mit denen der gesättigten Tricyclo[3.3.0.0.2,8]octan-4-ole (97, 98m)¹⁰⁵⁾ zeigt gute Übereinstimmung mit dem endo-Epimeren 98m:

<u>98m</u> (endo)	$\alpha\text{-H: } \delta = 4,18 \text{ ppm (d, t, } J = 8,9 \text{ Hz, } 6,4 \text{ Hz)}$
<u>97m</u> (exo)	$\alpha\text{-H: } \delta = 3,76 \text{ ppm (s, breit, mit schwach ausgeprägter Aufspaltung (4 Hz) zum Dublett)}$

Das d, t in 98m entspricht einem entarteten d, d, d bei dem zwei Kopplungskonstanten zufällig gleich sind und macht dadurch die Verwandtschaft mit 83m noch deutlicher.

23.14.3. 6(7)-Methoxy-tricyclo[3.3.0.0.^{2,8}]oct-3-en (80h - 83h)



Das nach 23.14.2. hergestellte rohe Alkoholgemisch wird mit Methyljodid/Natriumhydrid veräthert (siehe 23.5.4.) und gas-chromatographisch analysiert.

GC (90-P, 6m 20% CW + KOH, 105°C; F 20, 12 G 3, 90°C und 50m CW + KOH, 90°C)

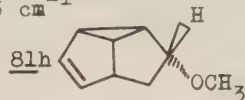
Verbindung	t _R (min)			%
	90-P	12G3	50mCW	
<u>80h</u> (?)	20	21,1	14,9	4
<u>81h</u>	25	24,4	18,1	60
<u>82h</u> (?)	29	26,8	18,6	9
<u>83h</u>	31	28,3	20,9	27

Drei weitere Verbindungen haben einen relativen Anteil von jeweils unter 1%. Sie werden in der GC-Tabelle nicht berücksichtigt. Durch PGC wird das Hauptprodukt 81h in ca. 96%iger Reinheit isoliert und spektroskopisch identifiziert. Das letzte Produkt (83h) kann nur mit 81h und einer weiteren Substanz verunreinigt aufgefangen werden. IR- und PMR-Spektrum dieser Mischung (20:7:73 in Reihenfolge der Retentionszeiten) machen einen ungesättigten tricyclischen Methyläther wahrscheinlich, dem auf Grund des Synthesewegs die Struktur des endo-6-Methoxy-tricyclo[3.3.0.0.^{2,8}]oct-3-ens (83h) zukommen muß.

Spektren des endo-7-Methoxy-tricyclo[3.3.0.0.^{2,8}]oct-3-ens
(81h)

IR (CCl₄): 3050/3025/2985/2920/2850/**2815/1600/1440/1360/1350/**
1215/1205/1190/1130/1095/1070/1055/1025/990/975/
965/945/905/890/710/695/685 cm⁻¹

PMR (CCl₄):



δ(ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
5,70	d,d(breit, J=5,5Hz; 1Hz)	H ₃ , H ₄	1
5,48	d,d(breit, J=5,5Hz; 2Hz)		1
4,5 -4,15	m (breit)	H ₇	1
3,4 -2,95	m (breit)	H ₅	4
3,20	s	-OCH ₃	
2,74	q (J=6,5Hz)	H ₂	1
2,55-2,0	m (breit)	H ₁ , H ₄ , H ₈	1
1,95-1,55	m (breit)		1

Interpretation der Spektren

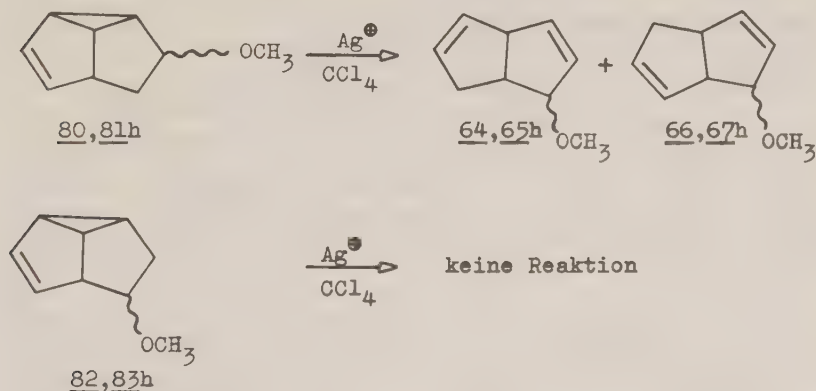
Die IR-Banden weisen auf folgende Strukturelemente hin¹²⁴):
Cyclopropan und gespanntes Alken (3050, 3025, 1600, 685 cm⁻¹),
Methyläther (2815, 1095 cm⁻¹) und
aliphatische CH-Gruppen (2920, 2850 cm⁻¹).

Vergleicht man das PMR-Spektrum mit dem des entsprechenden Alkohols 81m (siehe 23.14.2.), so stellt man im aliphatischen Bereich fast Übereinstimmung fest. Die Vinylprotonen (H₃, H₄) sind besser getrennt als etwas verbreitertes d,d. Die chemische Verschiebung der Vinylprotonen (und des α-Protons) unterscheiden sich um 0,2 ppm von denen des Alkohols. Dies kann mit einer stark unterschiedlichen Wechselwirkung der beiden Substituenten auf die Doppelbindung erklärt werden.

Die Wasserstoffbrückenbindung im Alkohol verringert die Elektronendichte der π -Bindung, was gegenüber dem Äther zu einer Verschiebung der Vinylprotonen nach tieferem Feld führt.

Silberionen katalysierte Isomerisierung von 80, 81h und 82, 83h:

Eine Unterscheidung der beiden stellungsisomeren Methyläther 81h und 83h auf chemischem Weg gelingt durch Umsetzen mit Silberperchlorat-Monohydrat in Tetrachlorkohlenstoff bei 25°C (ca. 12 Std.) (analoge Reaktionen und Mechanismus siehe Lit. 182).



Entfernen der Silbersalze erfolgt durch je zweimaliges Waschen mit verdünntem Ammoniak und gesättigter Ammoniumchloridlösung. Waschen der organischen Phase mit Wasser, Trocknen über Magnesiumsulfat und GC-Analyse zeigen, daß 82, 83h unverändert bleibt, während 80, 81h sich zu den vier isomeren Methyläthern 64, 65h und 66, 67h umlagert (Cyclopropylcarbinyl $\rightarrow$ Homoallyl-Umlagerung). Die relativen Mengenverhältnisse der vier Äther 64h-67h unterscheiden sich von denen der Desaminierung des Nitrosoharnstoffs 59e. Vermutlich bilden sich bei der Silberionen-katalysierten Reaktion mehr endo Methyl-

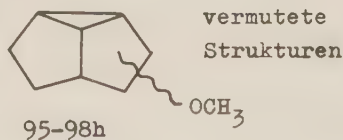
äther, da die Methoxygruppe in einem intermediären Ionenpaar bevorzugt auf der Seite des Bicyclo[3.3.0.]octangerüsts bleibt, die sie schon im Ausgangsmaterial 80, 81h (überwiegend endo) inne hat. Eine gegenseitige Umwandlung von 80, 81h und 82, 83h wird unter den Reaktionsbedingungen nicht gefunden.

Katalytisches Hydrieren von 80h - 83h

Werden die Methyläther 80h-83h (Rohgemisch vor der PGC-Trennung) katalytisch hydriert (PtO_2 in Et_2O), so zeigt sich folgendes gschromatographisches Bild.

GC (gleiche Bedingungen wie oben)

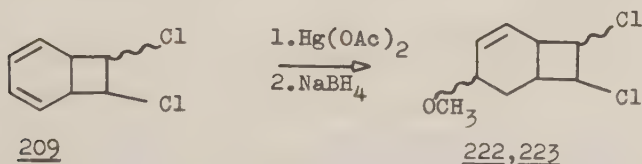
t_R (min)		
12G3	50m CW	%
23,9	14,5	56
25,3	15,8	6
28,2	17,3	30
29,8	19,0	8



Auf Grund der Mengenverhältnisse scheint eine Überreduktion nicht eingetreten zu sein. Die Struktur der Verbindungen wird nicht aufgeklärt. Es wird lediglich ein Retentionszeitenvergleich dieser Mischung mit den auf gleiche Art hydrierten Desaminierungsprodukten von 59e (siehe 12.1.) vorgenommen. Dabei wird keine Übereinstimmung gefunden.

23.15. Versuche zur Darstellung von all cis-5-Methoxycycloocta-1,3,6-trien (177h)

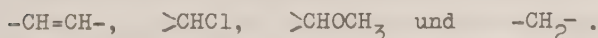
23.15.1. 7,8-Dichlor-4-methoxy-bicyclo[4.2.0.]oct-2-en (222,223)



Zu einem mechanisch gerührten Gemisch von 3,19 g (10 mMol) Quecksilber(II)acetat in 10 ml wasserfreiem Methanol¹⁸⁶⁾ gibt man 1,75 g (10 mMol) 209. Nach 10 Minuten kühlt man auf 0°C ab und tropft nacheinander vorsichtig 10 ml 3 molare Natronlauge und 10 ml 0,5 molare Natriumborhydridlösung in 3 m Natronlauge zu. Man läßt zwei Stunden bei 0° - 10°C nachrühren, wobei man nach einiger Zeit eine Spatelspitze Natriumborhydrid hinzufügt. Das ausgeschiedene Quecksilber wird abfiltriert und mit wenig Äther gewaschen. Das Filtrat wird mit Wasser verdünnt und dreimal mit Äther extrahiert. Nach Waschen der vereinten organischen Phasen mit Wasser, Trocknen über Kaliumcarbonat und Abrotieren des Lösungsmittels wird der gelbliche Rückstand i.V. kurzwegdestilliert. Ein dabei anfallender grauer Niederschlag wird abfiltriert.

Ausbeute 1,2 g (Methode analog zur Darstellung von Aminen¹⁸⁷⁾, Alkoholen¹⁸⁸⁾ und Enolen¹⁸⁹⁾, älterer Übersichtsartikel¹⁹⁰⁾).

Die GC-Analyse und das PMR-Spektrum des so gewonnenen Rohmaterials zeigt zwei neue Produkte im Verhältnis 1:1 an. Aus IR- und PMR-Spektrum der Mischung kann auf folgende Strukturelemente geschlossen werden:



Da die Rohprodukte aber zusätzlich noch ca. 50% nicht umge-

setztes Ausgangsmaterial (209) enthalten, wird der Versuch im präparativen Maßstab mit Quecksilber(II)trifluoracetat¹⁸⁶⁾ wiederholt. Wegen der guten Löslichkeit in Methanol und der geringeren Nukleophilie des Anions ist es reaktiver und bildet weniger Nebenprodukte (Acetate).

Quecksilber(II)trifluoracetat¹⁸⁶⁾:

Zu 22 g (0,1 Mol) rotem Quecksilberoxid in 30 ml Trifluoressigsäure wird unter Rühren 16,6 ml = 26,3 g 80%iges Trifluoressigsäureanhydrid (0,1 Mol) zugetropft. Leichtes Sieden der Reaktionslösung wird durch die Eintropfgeschwindigkeit geregelt. Nach drei Stunden werden die Kristalle abgesaugt und mit wenig Trifluoressigsäure gewaschen. Einengen der Mutterlauge auf 10 ml gibt eine zweite kristalline Fraktion. Der Rest wird auch durch völliges Abrotieren des Lösungsmittels nicht fest. Ausbeute 28 g (66% d.Th.)

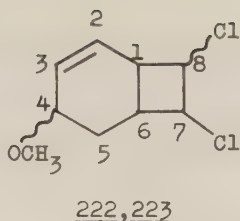
Schmp.: 166° - 168°C (Lit.¹⁸⁶⁾: 167° - 169°C)

Das im Vakuumexsikkator getrocknete weiße Salz färbt sich bei längerem Stehen rosa. Es kann aus Trifluoressigsäure umkristallisiert werden.

Zu einer stark gerührten, eiskalten Lösung von 21,4 g (0,05 Mol) Quecksilber(II)trifluoracetat in 50 ml trockenem Methanol gibt man schnell 8,8 g (0,05 Mol) 209 in 20 ml Methanol. Nach 15 Minuten versetzt man unter Eiskühlung langsam mit 50 ml 3 m Natronlauge und 50 ml 0,5 m NaBH₄-Lösung in 3 m Natronlauge. Nach einiger Zeit gibt man noch etwas festes NaBH₄ zu und arbeitet nach 24 Stunden wie oben auf. 9,9 g (99% d.Th.) metallisches Quecksilber werden zurückgewonnen. Die Ausbeute nach der Kurzwegdestillation i.V. beträgt 5,4 g (52% d.Th.). Laut GC-Analyse, IR- und PMR-Spektrum entstehen die gleichen Produkte, wie in dem analytischen Ansatz mit Hg (OAc)₂.

GC (F 20, 10 G 3, 120°C; 90-P, 6m 20% QF-1, 160°C)

Verbindung	t _R (min)		%
	F 20	90-P	
<u>209</u>	5,1	-	9
<u>223</u>	17,3	58	36
<u>222</u>	23,1	74	55



Durch PGC können die Verbindungen 222, 223 in ausreichender Reinheit isoliert werden.

Spektren des 7,8-Dichlor-4-methoxy-bicyclo[4.2.0.]oct-2-ens
(223)

IR (Film): 3020/2970/2920/2870/2810/1645/1450/1400/1315/1285/
1255/1240/1220/1105/1080/1055/1000/910/855/750/
735 cm⁻¹

PMR (CCl₄):

δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
6,2	d, d (J=4, 5Hz; 10, 5Hz)	H ₂ , H ₃	1
6,0	d, d (J=3, 5Hz; 10, 5Hz)		1
4,72	t (J=8Hz)	H ₇ , H ₈	1
4,30	t (J=8, 5Hz)		1
3,8	t (breit, J=4, 5Hz)	H ₄	1
3,38	s	-OCH ₃	3
3,3 -2,95	m (breit)	H ₁	1
2,75-2,4	m (breit)	H ₆	1
2,4 -1,95	d (breit, J≈15,5Hz)	H ₅	1
1,85-1,35	d, t (J=4, 8Hz; 15, 5Hz)		1

Entkopplungsexperiment mit 223

δ (ppm)	Signalform					
6,2	X	-	d(J=10,5 Hz)	-	-	-
6,0	-	X	-	d(J=10,5 Hz)	-	-
4,72	-	-	-	-	d(J=8Hz)	-
4,30	-	-	-	d(J=8Hz)	-	-
3,8	d(J=4Hz)	m(breit)	X	-	-	d(J=4Hz)
3,38	-	-	-	-	-	-
3,3 -2,95	d(J=8,5 Hz)	d(J=8,5 Hz)	-	X	-	-
2,75-2,4	-	-	-	-	X	-
2,4 -1,95	d,t(J=2 Hz; 15,5 Hz)	d,m(J=15,5 Hz)	d,d(J=2 Hz; 15,5 Hz)	-	-	-
1,85-1,35	-	-	d,d(J=15,5 Hz; 4,8 Hz)	-	d,d(J=4 Hz; 15 Hz)	X

Erläuterungen:

Es werden nur Änderungen der Signalform gegenüber dem nicht entkoppelten Spektrum angegeben. Als Lock dient Benzol oder TMS (intern). Einige Signale sind durch kleine Fernkopplungen verbreitert.

X = Sättigung dieses Signals (decoupling power 52 - 54 dB)

- = unverändert gegenüber dem Spektrum ohne Doppelresonanz oder kann nicht beobachtet werden, da Überlagerung von Seitenbanden

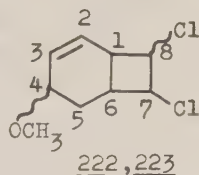
Eine Sättigung von H_7/H_8 (4,72 bzw. 4,30 ppm) bleibt ohne sichtbare Veränderung des Spektrums.

Spektren des 7,8-Dichlor-4-methoxy-bicyclo[4.2.0.]oct-2-ens
(222)

IR (Film): 3020/2970/2930/2820/1640/1450/1450/1335/1270/1255/
1105/1085/990/920/860/765/735/715/700 cm^{-1}

PMR (CCl_4):

δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
6,3 -5,8	m (schmal)	H_2, H_3	2
5,0 -4,75	m (breit)		1
4,4 -4,2	m (breit)	H_7, H_8	1
3,9 -3,6	m (breit)	H_4	1
3,37	s	$-\text{OCH}_3$	3
3,2 -2,8	m (breit)	H_1, H_6	2
2,05-1,8	m (breit)	H_5	2



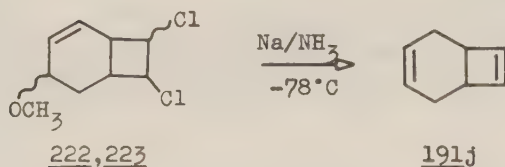
Entkopplungsexperimente mit 222

δ (ppm)	Signalform			
6,3 -5,8	X	s	s	-
5,0 -4,75	-	-	d(J=6Hz)	-
4,4 -4,2	-	-	d(J=6Hz)	-
3,9 -3,6	t(J=4,5Hz)	X	-	s
3,37	-	-	-	-
3,2 -2,8	d(J=3Hz)	-	X	-
2,05-1,8	-	m(schmal)	d(J=3,5Hz)	X

Erläuterungen wie oben

Aus den Entkopplungsexperimenten mit den Verbindungen 222, 223 geht eindeutig hervor, daß es sich bei beiden um 1,2-Additionsprodukte handelt. Die erhofften 1,4-Additionsprodukte können nicht gefunden werden^{189d}). Die Stereochemie von 222, 223 bezüglich der beiden Chloratome (vermutlich trans) und der Methoxygruppe geht aus den Entkopplungsexperimenten nicht eindeutig hervor.

23.15.1.1. Bicyclo[4.2.0.]octa-3,7-dien (191j)



2,02 g (mMol) 222, 223 wird in ca. 50 ml flüssigen Ammoniak 81a) (über KOH getrocknet) gelöst. Unter gutem Rühren gibt man metallisches Natrium hinzu, bis die Blaufärbung der Lösung etwa 30 Minuten bestehen bleibt. Das überschüssige Natrium zerstört man durch vorsichtige Zugabe von festem Ammoniumchlorid (analog Lit. 81b). Nach Abdampfen des NH_3 wird der Rückstand mit Äther und anschließend mit Wasser versetzt. Man trennt die Ätherphase ab und schüttelt die wässrige Phase noch zweimal mit Äther aus. Die vereinten Ätherauszüge werden je einmal mit gesättigter NH_4Cl -Lösung und Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird bei Normaldruck über eine 20 cm Vigreuxkolonne eingengt und i.V. kurzwegdestilliert. PGC gibt 0,1 g (10% d.Th.) Produkt.

GC (F20, 10 G 10, 70°C) $t_{\text{R}} = 3,3 \text{ min}$

(90-P, 6m 20% FFAP, 90°C) $t_{\text{R}} = 30 \text{ min}$

IR (CCl_4): 3125/3030/2910/2835/1640/1435/1385/1350/1305/1280/1250/1185/1165/1090/1065/995/875/675 cm^{-1}

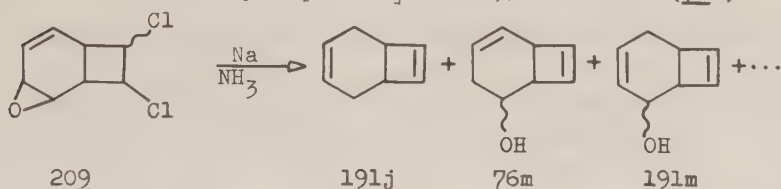
PMR (CCl_4):

$\delta(\text{ppm})$	Signalform	Zuordnung	Anzahl
5,86	s	H_7, H_8	2
5,68	t ($J=2,8\text{Hz}$)	H_3, H_4	2
3,01	m (schmal)	H_1, H_6	2
2,05	m (schmal)	H_2, H_5	4

IR- und PMR-Spektrum stimmen mit Literaturangaben überein¹¹⁶⁾. Bei der Dehalogenierung von 222, 223 mit Natriumnaphthylid in DME analog 23.7.5. gelingt es nicht, die Produkte vom überschüssigen Naphthalin zu trennen. (Verbesserte Verfahren werden in der Übersicht von Holy^{99b)} zitiert.)

23.15.2. Thermolyse des exo 2-Methoxy-bicyclo[4.2.0.]octa-3,7-diens (191h)

23.15.2.1. Exo Bicyclo[4.2.0.]octa-3,7-dien-2-ol (191m) und endo Bicyclo[4.2.0.]octa-4,7-dien-2-ol (76m)



Zu einer gut gerührten Lösung von 3,3 g (0,14 Mol) Natrium in ca. 60 ml Ammoniak (über KOH getrocknet) und 50 ml absolutem Äther tropft man bei -35°C in zwei Stunden 5,7 g (0,03 Mol) 209 in 30 ml Äther. Man gibt etwas festes NH_4Cl zu, läßt den NH_3 abdampfen und verdünnt mit Wasser^{81b)}. Die Produkte werden analog 23.15.1.1. isoliert und durch PGC getrennt.

GC (F 20, 10 G 10, 70°C und 25m CW + KOH, 80°C ; 90-P, 1,7m Silikonöl DC 550, 80°C)

Verbindung	t_R (min)			%
	10G10	25mCW	90-P	
<u>191j</u>	8,5	1,4	6	34
<u>191m</u>	27,2	24,1	35	34
<u>76m</u>	29,4	29,2	46	16
?	-	-	-	16

Neben den drei Hauptprodukten entstehen noch mehrere unbekannte olefinische und alkoholische Nebenprodukte, die zusammen ca. 16% der Mischung ausmachen.

Identifizierung der Hauptprodukte:

Bicyclo[4.2.0.]octa-3,7-dien (191j) wird durch GC-Vergleich und durch seine IR- und PMR-Spektren (siehe 23.15.1.1.) identifiziert.

Die beiden Alkohole 191m und 76m werden spektroskopisch charakterisiert. Um die Struktur sicherzustellen werden an der mit Eu(fod)_3^{125} versetzten PMR-Lösung Doppelresonanzversuche durchgeführt.

Spektren des exo Bicyclo[4.2.0.]octa-3,7-dien-2-ols (191m)

IR (CCl_4): 3605/3400(breit)/3030/2910/2835/1640/1330/1390/
1300/1225/1175/1050/1035/1005/975/965/945/900/
720/700 cm^{-1}

PMR (CCl_4):

δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
6,1	d ($J=2,5\text{Hz}$)		1
6,05-5,6	m (beit)	$\text{H}_3, \text{H}_4, \text{H}_7, \text{H}_8$	3
4,1	t (breit, $J=3\text{Hz}$)	H_2	1
3,3 -2,85	m (breit)	H_1, H_6	2
2,5 -1,7	s+m (breit)	-OH, H_5	3

Elementaranalyse der Mischung 191, 76m: $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ MG 122,16

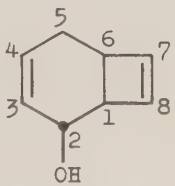
%	berechnet	gefunden
C	78,65	78,63
H	8,25	8,40

191m + Eu(fod)₃

PMR (CCl₄):

δ(ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
7,0 -6,75	m(breit)	-OH	1
6,75-6,3	d,d,d(J=10/5,5/2,5Hz)	H ₃	1
6,3 -5,9	d,m(J=10Hz)	H ₄ , H ₇ , H ₈	3
5,25-5,05	d,d(J=5,5/2,5Hz)	H ₂	1
3,85-3,6	t(breit, J≈3Hz)	H ₁	1
3,6 -3,3	d,d,d(J=2,5/4/6,5Hz)	H ₆	1
3,15-2,6	d,m(J=16Hz)	exo H ₅	1
2,5 -2,0	d,d,d(J=16/5,5/2,5Hz)	endo H ₅	1

Entkopplungsexperimente mit 191m + Eu(fod)₃

δ (ppm)	Signalform			
7,0 -6,75	-	-	-	
6,75-6,3	-	d,d(J=10/ 2,5Hz)	-	
6,3 -5,9	zwei d(J=3Hz) + m(breit)	-	X	OH
5,25-5,05	d(J=5,5Hz)	X	-	<u>191m</u>
3,85-3,6	X	d(J=4Hz)	-	
3,6 -3,3	-	-	-	
3,15-2,6	-	-	d,d(J=16/7Hz)	
2,5 -2,0	-	-	d,d(J=16/2,5Hz)	

Erläuterungen siehe 23.15.1.

Die Entkopplungsexperimente bestätigen die Struktur 191m als Allylalkohol. Syntheseweg (vgl. 23.7.) und Kopplungskonstan-

ten machen eine exo-Konfiguration der Hydroxygruppe wahrscheinlich. Die Kopplungskonstanten für den Cyclobutenteil des Moleküls ($J_{7,8} = 3 \text{ Hz}$; $J_{1,6} = 4 \text{ Hz}$; $J_{1,7}$, $J_{1,8}$, $J_{6,7}$ und $J_{6,8}$ ca. 0) stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit ($\pm 0,5 \text{ Hz}$) mit den entsprechenden Werten des unsubstituierten Cyclobutens überein¹⁵²). (Vergleiche auch die Methyläther 75, 76h in 23.7.5.)

Spektren des endo Bicyclo[4.2.0.]octa-4,7-dien-2-ols (76m)

76m kann auf der 1,7 m Silikonölsäule DC 550 nur als 2:1 Gemisch mit 191m abgetrennt werden. Das IR-Spektrum der Mischung zeigt die erwarteten Banden. Die Frequenz der C-O-Valenzschwingung unterscheidet sich bei beiden Alkoholen sehr stark: 191m 1005 cm^{-1} und 76m 1050 cm^{-1}

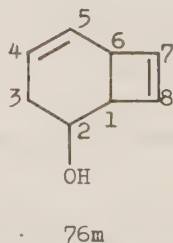
Eine gaschromatographisch 95% reine Probe kann auf einer 6m 20% SE 52 bei 140°C isoliert werden. (Vermutlich war die Säule leicht sauer, so daß der Allylalkohol 191m Wasser eliminierte und deshalb nach der PGC unter den isolierten Produkten nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Die Retentionszeiten von 76m waren vor und nach PGC identisch.)

GC (90-P, 6m 20% SE 52, 140°C) $t_R = 26 \text{ min}$

IR (Film): 3320(breit)/3020/2900/2835/1635/1555/1435/1265/1050/970/875/800/765/695 cm^{-1}

PMR (CCl_4):

$\delta(\text{ppm})$	Signalform	Zuordnung	Anzahl
6,30	d($J=2,7\text{Hz}$)	H_8	1
5,97	d($J=2,7\text{Hz}$)	H_7	1
5,8-5,6	m (breit)	H_4, H_5	2
3,77	d, t($J=9,5/5\text{Hz}$)	H_2	1
3,5-3,15	m (breit)	H_1, H_6	2
2,8	s	-OH	1
2,4-1,65	m (breit)	H_3	2



76m + Eu(fod)₃

PMR (CCl₄):

δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
6,75	d(J=2,7Hz)	H ₈	1
6,06	d(J=2,7Hz)	H ₇	1
5,76	d(J=3,2Hz, breit)	H ₄ , H ₅	2
4,90	d, t(J=9,5/5Hz)	H ₂	1
3,9	t(breit, J=4,5Hz)	H ₁	1
3,7-3,4	m(breit)	H ₆	1
3,1-2,7	d, m(breit, J=9,5Hz)	H ₃	2

Entkopplungsexperimente mit 76m + Eu(fod)₃

δ (ppm)	Signalform				
6,75	-	-	-	-	-
6,06	-	-	-	-	-
5,76	-	s	s	-	X
4,90	d(J=5Hz)	-	-	X	-
3,9	-	-	X	d(J=4,5Hz)	-
3,7-3,4	-	X	-	-	d(J=4,5Hz)
3,1-2,7	X	-	-	d(J=2,5Hz)	- (schmäler)

Erläuterungen siehe 23.15.1.

Benutztes Gerät: Varian T-60

Die Doppelresonanzversuche bestätigen die Struktur 76m. Eine chemische Zuordnung des Alkohols gelingt durch Veräthern mit Methyljodid/Natriumhydrid zu 76h und GC-Vergleich mit einer authentischen Probe (siehe 23.7.5.).

Optimierungsversuche der Dehalogenierung mit verschiedenen^{81a)} Metall/Amin-Kombinationen¹⁹¹⁾ blieben erfolglos, z.B.:
Lithium in NH₃Et₂O bei -78°C^{192a)}

Natrium in Äthylamin/Äther bei 0°C^{192b)}

Lithium in Äthylamin/Äther bei 0°C^{192b)}

Lithium in Äthylamin bei 0°C^{192b)}

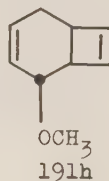
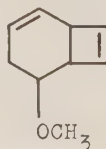
Lithium in 2-Methoxyäthylamin bei 50°C

23.15.2.2. Exo-2-Methoxy-bicyclo[4.2.0.]octa-3,7-dien (191h)
und endo-5-Methoxybicyclo[4.2.0.]octa-2,7-dien
(76h)

Das nach 23.15.2.1. hergestellte rohe Alkoholgemisch wird mit Methyljodid/Natriumhydrid veräthert (siehe 23.5.4.) und die isomeren Methyläther 191h und 76h als 70:30 Gemisch durch PGC isoliert.

GC (90-P, 6m 20% CW, 120°C; F 20, 10 G 10, 70°C und 12 G 3, 80°C)

Verbindung	t _R (min)		%
	10G10	12G3	
<u>191h</u>	19,5	23,3	70
<u>76h</u>	20,1	23,7	30



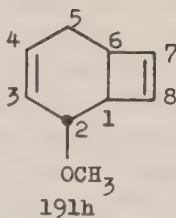
Durch kontrollierte Thermolyse bei ca. 400°C in einem Fließsystem (siehe 23.15.2.3.) kann die kleinere Komponente (76h) entfernt werden, so daß nach erneuter PGC (90-P, 6m 20% FFAP, 130°C; t_R = 27 min) 191h rein isoliert wird.

Spektren des exo-2-Methoxy-bicyclo[4.2.0.]octa-3,7-diens
(191h)

IR (Film): 3025/2970/2900/2835/2810/1635/1555/1445/1300/1200/
1170/1090/925/805/735/695 cm⁻¹

PMR (CCl_4):

δ (ppm)	Signalform	Zuordnung	Anzahl
6,05	d ($J=3\text{Hz}$)	$\text{H}_3, \text{H}_4, \text{H}_7, \text{H}_8$	1
6,0 - 5,8	m (breit)		3
3,85-3,6	m (breit)	H_2	1
3,27	s	$-\text{OCH}_3$	3
3,2 - 2,9	m (breit)	H_1, H_6	2
2,4 - 1,7	m (breit)	H_5	2



Elementaranalyse der 70:30 Mischung 191, 76h:

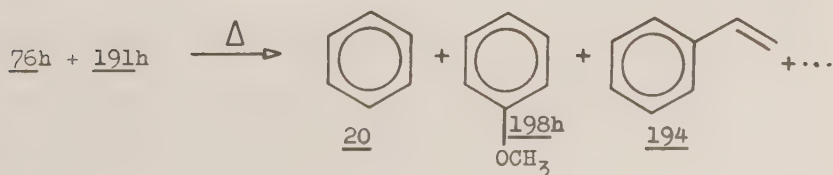
$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$ MG 136,19

%	berechnet	gefunden
C	79,37	79,31
H	8,88	8,98

Die kleinere Komponente der isomeren Methyläther kann nicht rein isoliert werden. Durch Vergleich der Retentionszeiten auf verschiedenen Kapillarsäulen mit denen einer auf anderem Weg synthetisierten Probe (siehe 23.7.) wird die Substanz als endo-5-Methoxy-bicyclo[4.2.0.]octa-2,7-dien (76h) identifiziert (zur endo-Konfiguration der Methoxygruppe vergleiche den Syntheseweg 23.7. und das PMR-Spektrum des Alkohols 76m im vorhergehenden Abschnitt).

Weitere isomere C_8 -Methyläther können nicht nachgewiesen werden.

23.15.2.3. Thermolyse der Methyläther 191, 76h (70:30 Gemisch)



A) Thermolyseversuch im GC-Injektor (400°C , ca. 1 sec)

Der Injektor eines 90-P wird auf 400°C geheizt und bei einem Heliumstrom von ca. 40 ml/min das Substanzgemisch eingespritzt. Nach der Injektion wird der Trägergasstrom auf ca. 100 ml/min erhöht. Auf einer 6m 20% CW-Säule ist bei 130°C neben einigen kleinen Verunreinigungen mit sehr kurzer Retentionszeit nur ein Peak zu sehen. Analytische Gaschromatographie (F 20, 10 G 10, 70°C) zeigt, daß sich das Verhältnis der Methyläther 191, 76h von 4,7:1 auf 7:1 erhöht hat. Unter den gleichen Bedingungen verschwindet das Gemisch 69h-71h (siehe 23.1.2.) völlig. Auch hier treten unbekannte, niedrig siedende Thermolyseprodukte auf.

B) Thermolyseversuch in der stationären Gasphase (180°C , 3 Std.)

10 μl Äthergemisch 191, 76h werden unter Stickstoff im Hochvakuum in eine Ampulle eingeschmolzen und im Ölbad drei Stunden bei 180°C gehalten. Laut analytischer GC hat das Verhältnis 191, 76h ebenfalls zugenommen. Neue Produkte treten nur in Spuren (<1%) auf.

C) Thermolyse im Fließsystem ($400^{\circ} - 500^{\circ}\text{C}$, ca. 3 sec)

Die Thermolyse erfolgt in einem 1 m langen Kupferrohr (Durchmesser 2 mm) mit aufgeschraubtem GC-Injektor, der auf 250°C geheizt wird. Als Trägergas dient Stickstoff. Bei den jeweils angegebenen Thermolysebedingungen (Temperatur in $^{\circ}\text{C}$ /Durchfluß in ml/min) entstehen nach der Thermolyse folgende Chromatogramme:

GC (F 20, 12 G 3, 80°C und 10 G 10, 70°C)

Verbindung	t _R (min)		%		
	12G3	10G10	400/31	500/115	500/32
?	4,2	1,4			
<u>20</u>	6,3	2,2	a)		
<u>194</u>	19,0	6,2	9	40	61
<u>198h</u>	24,3	7,0	11	30	37
<u>191h</u>	37,9	14,7	80	30	2
<u>76h</u>	39,0	15,4	0	0	0

a) nicht gemessen, da zu ungenau (bei 500°C ist Benzol (20) das Hauptprodukt)

Das Ergebnis bestätigt die Vorversuche A und B. Die erwarteten ringgeöffneten Verbindungen 69h und 177h sind gaschromatographisch nicht unter den Produkten nachzuweisen.

Qualitativ bestätigt werden diese Befunde durch die Thermolyse des Bicyclo[4.2.0.]octa-3,7-diens (191j) unter ähnlichen Bedingungen (420°C, 23 ml/min) in dem gleichen Kupferrohr. Das erwartete ringgeöffnete Produkt 177j wird ebenfalls nicht gefunden.

Identifizierung der Thermolyseprodukte:

Der Produktnachweis erfolgt durch GC-Vergleich (Mischinjektion) mit authentischen Proben auf sechs verschiedenen Säulen. Außerdem werden Benzol, Styrol und Anisol durch PGC (90-P, 6m 20% CW und 6m 20% SE 52 je 130°C) isoliert und durch ihre IR-Spektren identifiziert. Zum Nachweis leicht flüchtiger Verbindungen (z.B. Äthylen, Methylvinyläther) wird kein Versuch unternommen.

23.16. Weitere Vergleichssubstanzen

Ich danke Herrn Dr. Scheidt für folgende Substanzproben:
Bicyclo[5.1.0.]octa-2,4-dien (61j)^{151, 162, 203}

exo und endo 8-Methoxy-bicyclo[5.1.0.]octa-2,4-dien (59h,
60h)¹⁵¹⁾

exo und endo 8-Methoxy-bicyclo[5.1.0.]octan (6h, 7h)¹⁵¹⁾

exo 3,4-Dichlor-anti-8-methoxy-bicyclo[3.2.1.]oct-2-en
(201)¹⁵¹⁾

Herrn Dr. Olbricht¹²⁾ danke ich für

exo- und endo-2-Methoxy-bicyclo[3.2.1.]octan (90h, 91h)
bzw. deren Synthesevorstufen.

24. Abbildungen(GC,IR,PMR)

Abb.24.1.

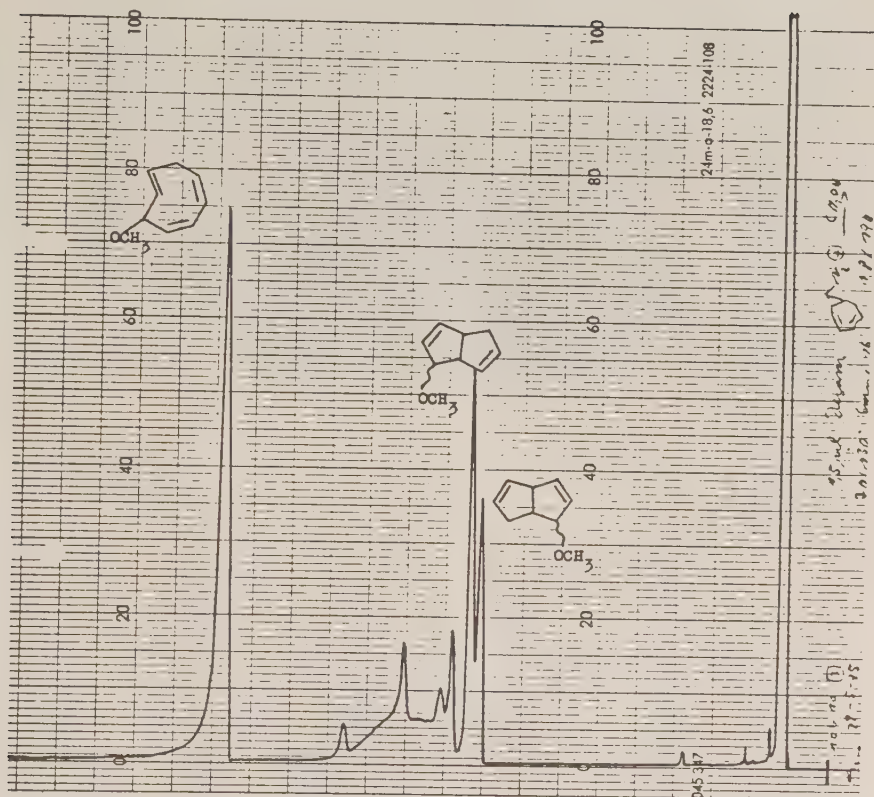


Abb.24.2.

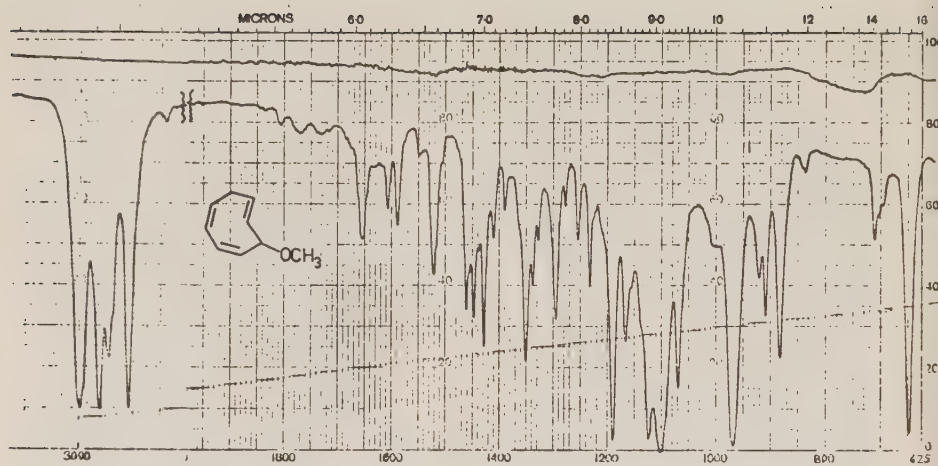


Abb.24.3.



Abb.24.4.

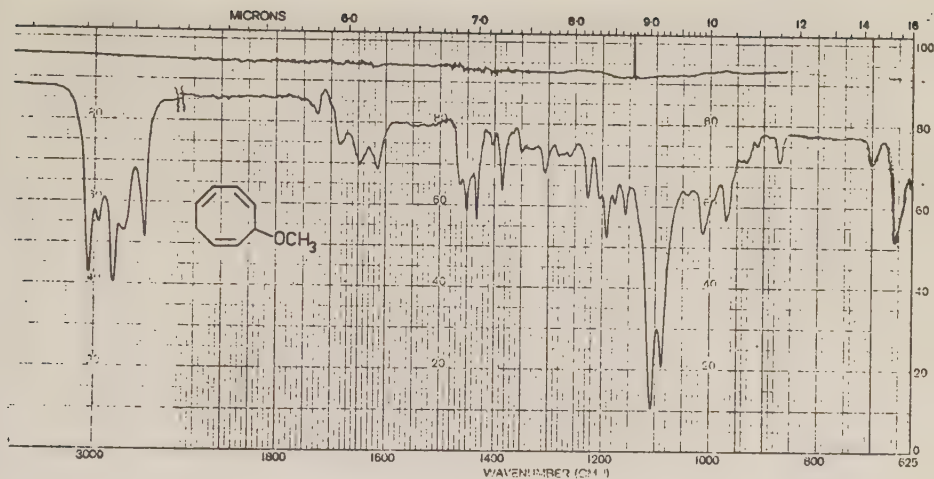


Abb.24.5.

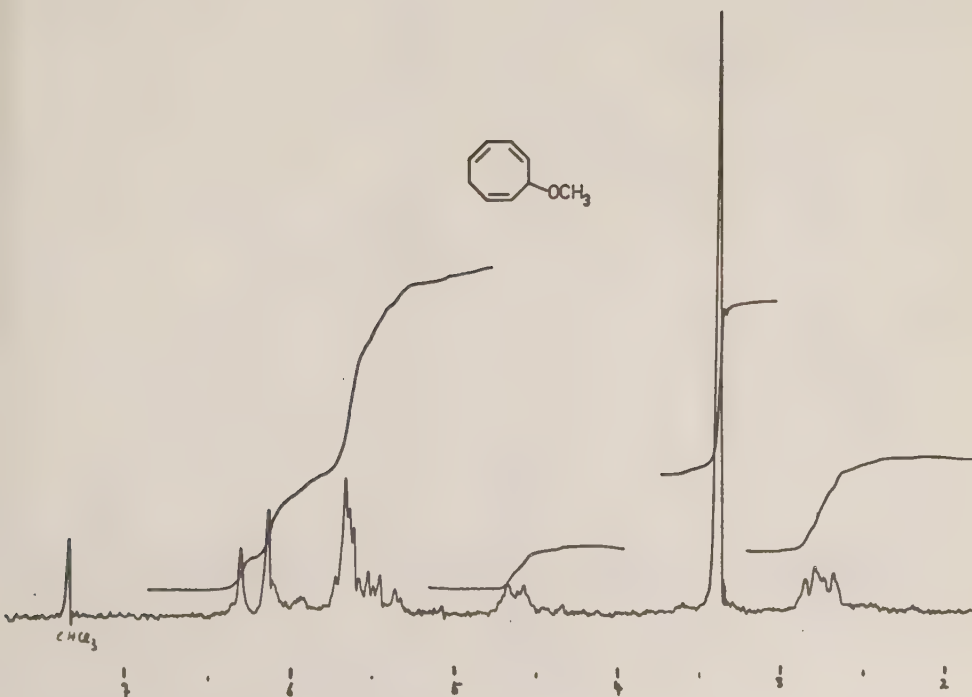


Abb.24.6.

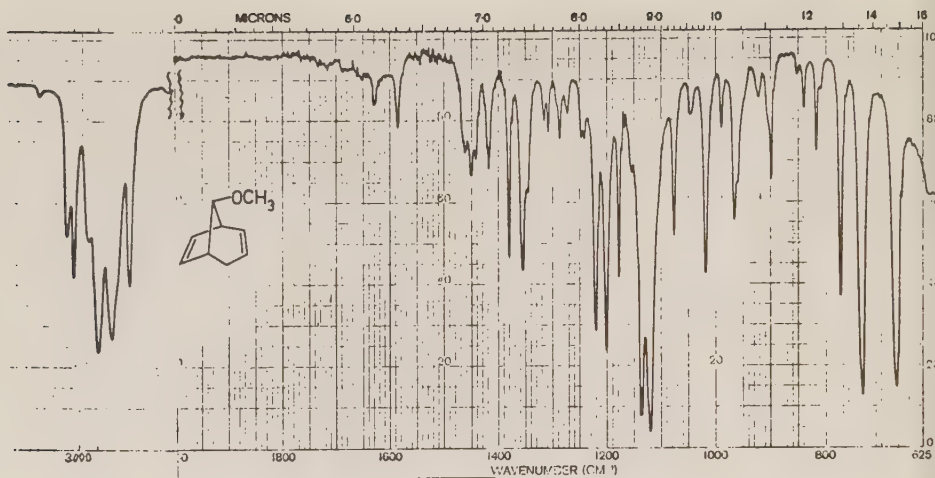


Abb.24.7.

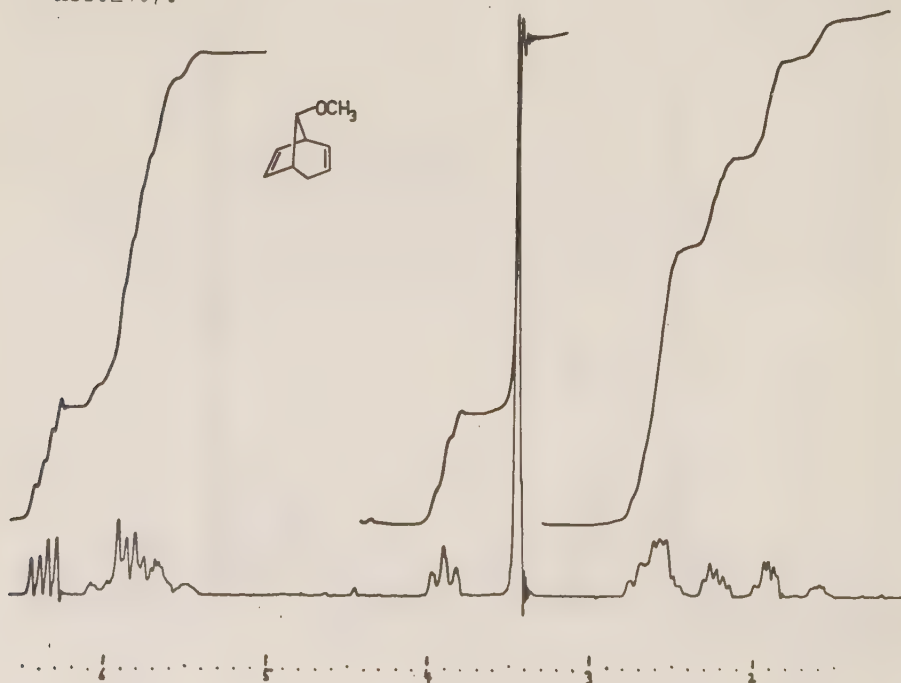


Abb.24.8.

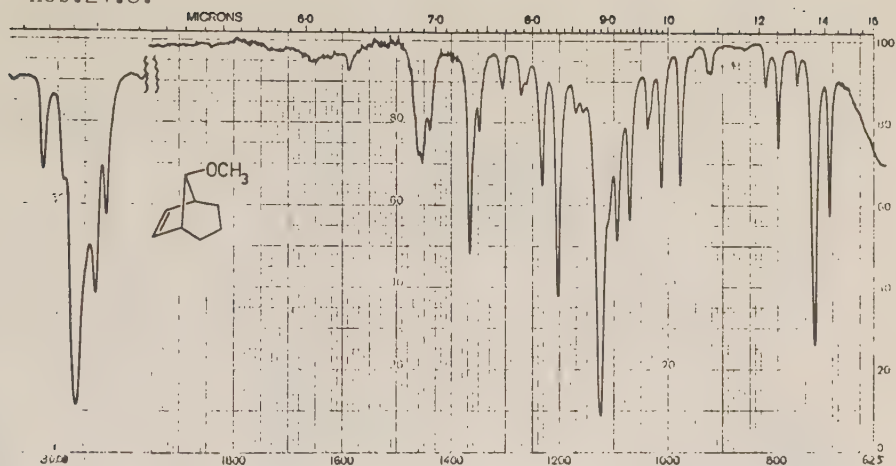


Abb.24.9.

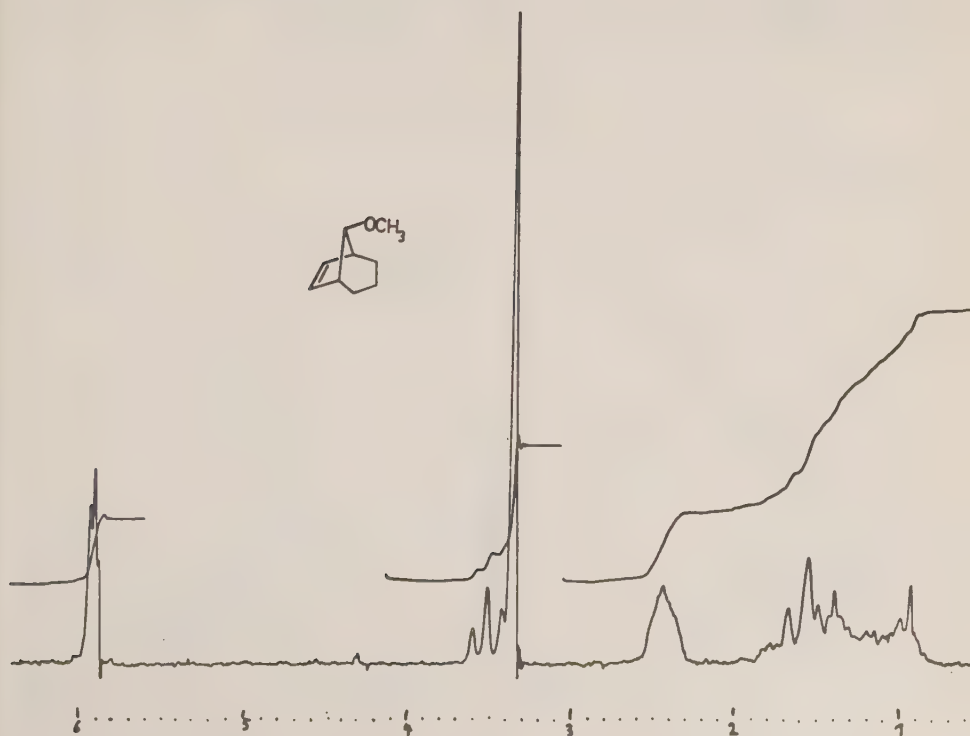


Abb.24.10.

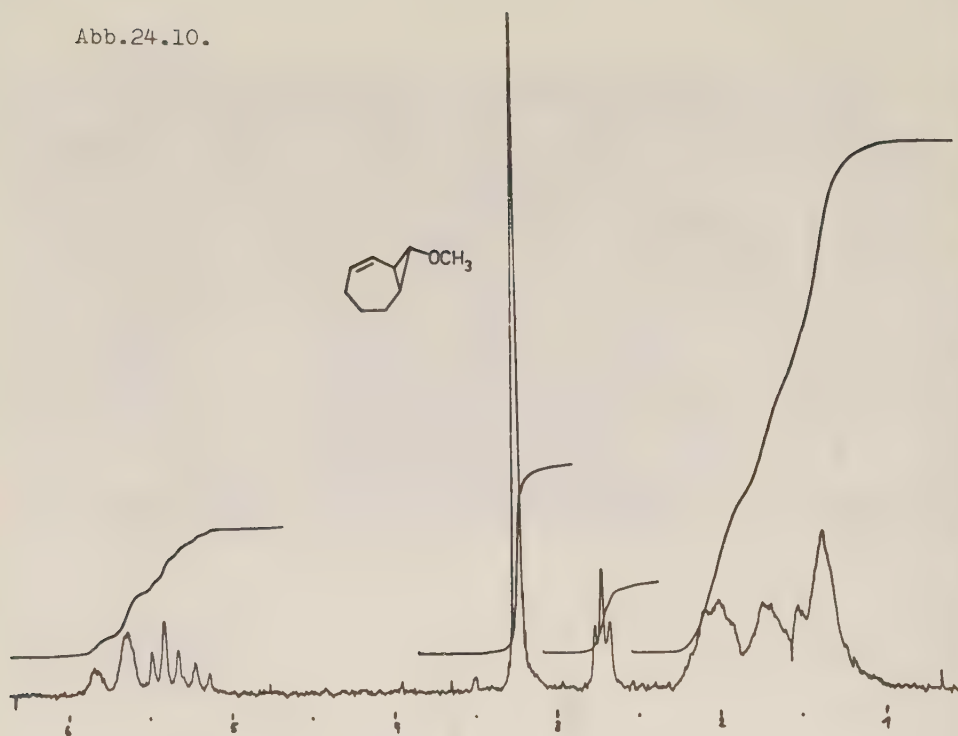


Abb.24.11.

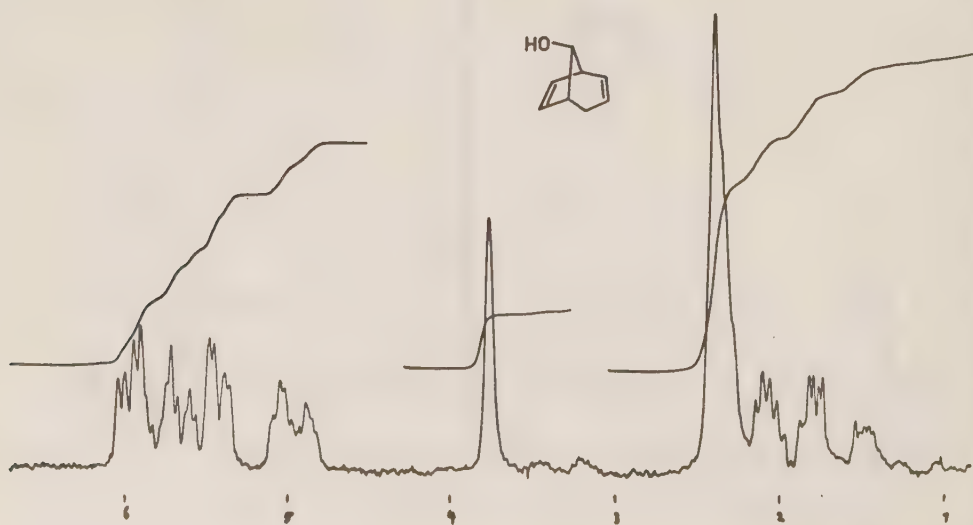
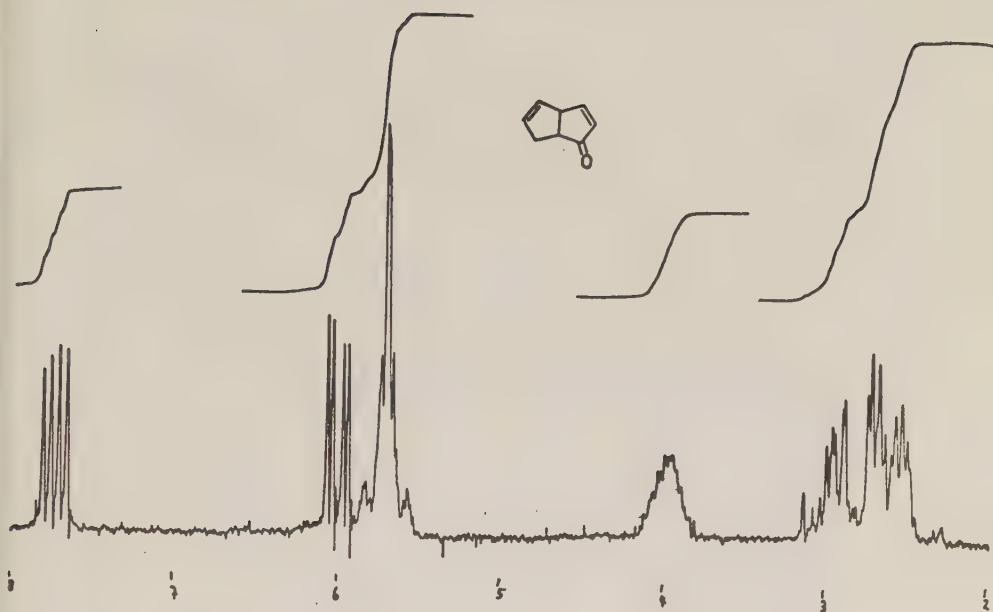


Abb.24.12.



25. Literaturverzeichnis

- 1a) R.B.Woodward, R.Hoffmann JACS 87, 395 (1965) Zusammenfassung in Angew. Chem. 81, 797 (1969) ebenfalls als Buch erschienen: "Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie" Verlag Chemie, Weinheim 1972
- b) K.Fukui THL 1965, 2009 und Acc. Chem. Res. 4, 57 (1971)
- c) H.C.Longuet-Higgins, E.W.Abrahamson JACS 87, 2045 (1965)
- d) Monographien zu diesem Thema (*=besonders gut) G.Meier "Valenzisomerisierungen" Verlag Chemie, Weinheim 1972
P.Wieland, H.Kaufmann "Die Woodward-Hoffmann-Regeln" Verlag UTB Birkhäuser 1972
T.L.Gilchrist, R.C.Storr "Organic Reactions and Orbital Symmetry" Cambridge University Press, New York 1972
*R.E.Lehr, A.P.Marchand "Orbital Symmetry" Academic Press, New York, London 1972
Nguyen Trong Anh "Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung" Verlag Chemie, Weinheim 1972
*G.B.Gill, M.R.Willis "Pericyclic Reactions" Chapman + Hall 1974 (auf Seite 206 ein kurzer Überblick über neuere theoretische Konzepte der Woodward-Hoffmann-Regeln)
- 2a) H.E.Zimmerman Acc. Chem. Res. 4, 272 (1971); ibid 5, 393 (1972)
- b) M.J.S.Dewar Angew. Chem. 83, 859 (1971)
- c) J.A.Berson, L.Salem JACS 94, 8917 (1972)
- d) O.S.Tee, K.Yates JACS 94, 3074 (1972)
- 3) Neuere Beispiele:
- a) K.Fukui, S.Inagaki JACS 97, 4445 (1975)
- b) N.D.Epiotis et al. JACS 97, 4198 (1975)
- c) D.M.Silver JACS 96, 5959 (1974)
- d) D.M.Silver, M.Karplus JACS 97, 2645 (1975)
- e) A.C.Day JACS 97, 2431 (1975)
- f) T.F.George, H.Metiu, J.Ross Chem. Phys. 11, 259 (1975)
- 4) P.Merlet, S.D.Peyerimhoff, R.J.Buencker, S.Shih JACS 96, 959 (1974)

- 5) L.Radom, P.C.Hariharan, J.A.Pople, P.v.R.Schleyer
JACS 95, 6531 (1973)
- 6) M.J.S.Dewar Chem.Brit. 11, 97 (1975) und JACS 96, 5244
(1974)
- 7) W.Kutzelnigg THL 1967, 4965
- 8) P.v.R.Schleyer, W.F.Sliwinski, G.W.Van Dine, U.Schöll-
kopf, J.Paust, K.Fellenberger JACS 94, 125+133 (1972)
- 9) W.Kirmse Angew. Chem. 88, 273 (1976) und dort zitierte
Literatur
- 10) F.Scheidt, Dissertation, Marburg/Lahn 1969
- 11) W.Kirmse, F.Scheidt Chem. Ber. 103, 3711 (1970)
- 12) T.Olbricht, Dissertation, Bochum 1974
in Auszügen veröffentlicht: W.Kirmse, T.Olbricht Chem.
Ber. 108, 2606, 2616+2629 (1975), Synthesis 1975, 173+
174
- 13) C.B.Reese, A.Shaw JCS PT I 1975, 2422
- 14) K.B.Wiberg, T.Nakahira THL 1974, 1769+1773
- 15) W.von E.Doering, W.R.Roth, G.Schröder, M.Tichy, B.J.
Mallon, R.B.Turner JACS 95, 8605 (1973)
- 16) W.Kirmse, F.Scheidt Angew. Chem. 83, 251 (1971)
- 17) J.Haywood-Farmer Chem. Rev. 74, 315 (1974)
- 18) X.Creary JOC 40, 3326 (1975)
- 19) U.Schöllkopf Angew. Chem. 80, 603 (1968)
- 20) C.B.Reese, M.R.D.Stebles ZHL 1972, 4427
- 21a) C.D.Gutsche, D.Redmore "Carbocyclic Ring Expansion Re-
actions" S. 127, Academic Press 1968
- b) A.S.Arora, I.K.Ugi in "Methoden der organischen Chemie"
Houben-Weyl 5, 1 b Seite 942, vierte Auflage, Georg
Thieme Verlag Stuttgart 1972
- c) M.S.Baird "Aspects of the Chemistry of seven to eleven-
membered rings" in MTP International Review of Science,
Organic Chemistry Series One, Volume 5 Seite 205; But-
terworths University Park Press 1973
- 22) M.S.Baird JCS CC 1974, 196
- 23) C.B.Reese, A.Shaw JCS CC 1972, 331

- 24) C.B.Reese, A.Shaw JACS 92, 2566 (1970)
- 25) M.S.Baird, C.B.Reese THL 1971, 4637
- 26) C.B.Reese, M.S.Baird Chem. Commun. 1970, 1644
- 27a) A.P.Marchand, N.Mac Brockway Chem.Rev. 74, 431 (1974)
- b) V.Dave, E.W.Warnhoff Organic Reactions 18, 217 (1970)
- 28) F.Korte, K.H.Büchel, F.F.Wiese Ann. 664, 114 (1963)
- 29) S.Liisberg, H.P.Härter Arzneim. Forsch. (Drug. Res.) 20, 1874 (1970)
- 30) D.J.Raber, M.D.Dukes, J.Gregory THL 1974, 667 *ibid.* 2331
- 31) J.B.Stothers et al. JACS 94, 8581 (1972)
- 32) L.A.Telkowski, M.Saunders in "Dynamic NMR Spectroscopy" (L.M.Jackman, F.A.Cotton) Academic Press 1975
- 33) V.Buss, P.v.R.Schleyer, L.C.Allen "The Electronic Structure and Stereochemistry of simple Carbonium Ions" und H.O.Kalinowski, H.Kessler "Fast Isomerisations About Double Bonds" beide in "Topics in Stereochemistry" Vol. 7 (N.L.Allinger, E.L.Eliel) John Wiley+Sons 1973
- 34) G.A.Olah Angew. Chem. 85, 183 (1973)
- 35) N.C.Baird TH 28, 2355 (1972)
- 36) L.Radom, J.A.Pople, P.v.R.Schleyer JACS 95, 8195 (1973)
- 37) P.v.R.Schleyer et al. JACS 91, 5174 (1969)
JACS 93, 3927 (1971)
- 38) A.Sabljić, N.Trinajstić, J.V.Knop, J.Koller, A.Azman J. Mol. Struct. 33, 145 (1976)
- 39) N.C.Deno, R.C.Hadon, E.N.Nowak JACS 92, 6691 (1970)
- 40) H.J.J.Loozen, W.M.M.Robben, T.L.Richter, H.M.Buck JOC 41, 384 (1976)
- 41) D.Bach, U.Mazur, R.N.Brummel, C.-H.Lin JACS 93 7121 (1971)
- 42) G.W.Klump, G.Ellen, J.J.Vrielink THL 1974, 2991
- 43) G.W.Klump, G.Ellen, F.Bickelhaupt Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 88, 474 (1969)
- 44) S.Winstein "Nonclassical Ions and Homoaromaticity" in "Carbonium Ions" Vol. 3 (G.A.Olah, P.v.R.Schleyer) John Wiley+Sons 1972

- 45a) J.Meinwald, B.E.Kaplan JACS 89, 2611 (1967)
b) R.Noyori et al. JCS CC 1970, 1695
c) G.M.Whitesides, G.L.Goe, A.C.Cope JACS 91, 2608 (1969)
- 46a) M.J.Perkins, P.Ward "Dienyl Rearrangements" in
"Mechanisms of Molecular Migrations" (B.S.Thyagarajan)
Vol. 4, John Wiley+Sons 1971
b) T.S.Sorensen "Dienylic and Polyenylic Cations" in
"Carbonium Ions" Vol. 2, 1970 (siehe 44)
- 47) T.S.Sorensen et al. JACS 91, 6404 (1969)
48) T.S.Sorensen, P.A.Christensen, Y.Y.Huang, A.Meesters
Can. J. Chem. 52, 3424 (1974)
- 49a) J.W.Pavlik, R.J.Pasteris JACS 96, 6107 (1974)
b) R.F.Childs et al. JACS 96, 6403, 6409+6418 (1974)
- 50) R.Noyori, Y.Ohnishi, M.Kato Bull. Chem. Soc. Jap. 48,
2881 (1975)
- 51) R.Noyori, Y.Ohnishi, M.Kato JACS 97, 928 (1975)
52) R.P.Haseltine Diss. Abstr. Int. B 1970, 31 (4), 1822
(CA 75, 13469h)
- 53) H.Hart, M.Suzuki THL 1975, 4327
- 54a) W.D.Stohrer, K.R.Schmieder Chem. Ber. 109, 285 (1976)
b) D.Seebach et al. Chem Ber. 109, 1589 (1976)
- 55) J.F.Liebmann, A.Greenberg Chem. Rev. 76, 311 (1976)
56) W.Kirmse "Carbene Chemistry" Academic Press, New York
1971
- 57) M.Jones, R.A.Moss "Carbenes" Vol 1+2, John Wiley+Sons
1973 und 1975
- 58) H.H.Wasserman, G.M.Clark, P.C.Turley Fortschr. Chem.
Forsch. 47, 73 (1974)
- 59a) C.Wentrup Fortschr. Chem. Forsch. 62, 173 (1976)
b) M.Jones Acc. Chem. Res. 7, 415 (1974)
- 60) W.M.Jones, U.H.Brinker in "Pericyclic Reactions" (R.E.
Lehr, A.P.Marchand) Kapitel 3, Seite 159; Academic
Press, New York 1976, im Druck
- 61) G.Boche, Habilitationsschrift, München 1974 zitiert in
"25 Jahre Fonds der Chemischen Industrie" (1975)

- 62) M.Oda, Y.Ito, Y.Kitahara THL 1975, 2587
- 63) R.Hoffmann, R.Gleiter JACS 90, 5457 (1968)
- 64a) S.Murahashi et al. Bull. Chem. Soc. Jap. 47, 2420 (1974)
 - b) G.N.Fickes et al. JOC 37, 2898 (1972)
 - c) M.H.Fisch, H.D.Pierce Chem. Commun. 1970, 503
 - d) R.A.Moss et al. THL 1971, 931
THL 1972, 5117 und THL 1976, 3397
- e) P.K.Freeman, R.S.Raghavan, D.G.Kuper JACS 93, 5288 (1971)
- 65) R.A.Moss, C.T.Ho THL 1976, 1651
- 66) J.A.Pople et al. Fortschr. Chem. Forsch. 40, 1 (1973)
- 67) W.L.Jorgensen, L.Salem "Orbitale Organischer Moleküle" Verlag Chemie, Weinheim 1972
- 68) M.Hanack, H.J.Schneider Fortschr. Chem. Forsch. 8 (4), 554 (1967)
- 69) P.R.Story, B.C.Clark "Homoallylic and Homoaromatic Cations" in "Carbonium Ions" Vol. 3 (siehe 44)
- 70) R.B.Reinarz, G.J.Fonken THL 1973, 4591
- 71) U.H.Brinker, Privatmitteilung
- 72) J.Alberti, R.Siegfried, W.Kirmse Ann. 1974, 1605
- 73) M.S.Baird, C.B.Reese THL 1976, 2895
- 74) C.W.Spangler Chem. Rev. 76, 187 (1976)
- 75a) L.Skattebøl TH 23, 1107 (1967)
 - b) M.S.Baird, C.B.Reese JCS CC 1972, 524
- 76) K.Hafner, W.Rellensmann Chem. Ber. 95, 2567 (1967)
- 77) J.A.Berson, E.S.Hand JACS 86, 1978 (1964)
- 78a) E.Vogel Angew. Chem. 74, 829 (1962)
 - b) E.Vogel, R.Erb, G.Lenz, A.A.Bothner-by Ann. 682, 1 (1965)
- 79) G.W.Klumpp, P.M.Kwantes THL 1976, 707
- 80) C.W.Jefford, J.Mareda, J.-G.E.Gehret, T.Kabengele, W.D. Graham, U.Burger JACS 98, 2585 (1976)
- 81a) H.Smith "Organic Reactions in Liquid Ammonia" in Band I, 2 "Chemie in nicht wässrigen ionisierenden Lösungsmitteln" (H.Jander, H.Spandau, C.G.Addison), Vieweg Verlag 1963

- b) R.L.Cargill, T.Y.King, A.B.Sears, M.R.Willcott JOC 36, 1423 (1971)
- 82) P.D.Gardner et al. JACS 89, 3365 (1967)
- 83a) W.R.Moser, W.R.Moore, E. La Prade JOC 28, 2200 (1963)
- b) R.C.De Selms, C.M.Combs JOC 28, 2206 (1963)
- 84) "Organikum", 9. Auflage 1970, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften
- 85) E.J.Corey, J.W.Suggs THL 1975, 2647
- 86) H.Prinzbach, W.Auge in Houben-Weyl 5, 1 b Seite 698 (siehe 21b)
- 87a) S.Uemura, A.Onoe, M.Okano JCS CC 1975, 210
- b) N.A.Le Bel, L.A.Spurlock TH 20, 215 (1964)
- 88a) B.A.Hess JACS 91, 5657 (1969)
- b) B.A.Hess JACS 93, 1000 (1971)
- 89) E.V.Dehmlow Angew. Chem. 86, 187 (1974)
- 90a) R.Huisgen et al. THL 1968, 5215
- b) R.Huisgen, A.Dahmen, H.Huber THL 1969, 1461+1465
- 91) G.H.Whitham, A.J.Bridges JCS PT I 1975, 2264
- 92) G.H.Whitham, M.Wright Chem. Commun. 1967, 294
- 93) J.K.Sutherland TH 30, 1651 (1974)
- 94) J.K.Whitecell, R.S.Matthews, P.A.Solomon THL 1976, 1549
- 95) A.P. ter Borg, A.F.Bickel Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 80, 1217 (1961)
- 96) J.L.Klundt Chem. Rev. 70, 471 (1970)
- 97) P.J.van Vuuren, Ph.D.Thesis, Cornell Univ. Ithaca New York 1970 (Diss. Abstr. Int. B. 1971, 31 (12) (Pt.1), 7201)
- 98) M.Schlosser in Houben-Weyl 5, 1b Seite 180 (siehe 21b)
- 99a) C.G.Scuten, F.E.Barton, J.R.Burgess, P.R.Story, G.F. Garst Chem. Commun. 1969, 78
- b) N.L.Holy Chem. Rev. 74, 243 (1974)
- 100) J.T.Groves et al. JOC 40, 2806 (1975)
- 101) E.L.Allred, B.R.Beck, K.J.Voorhees JOC 39, 1426 (1974)
- 102) S.Takahashi et al. Chem.Lett. 1974, 1363
- 103) J.E.Baldwin, M.S.Kaplan JACS 93, 3969 (1971)

- 104) B.C.Henshaw, Ph.D.Thesis 1971, The University of Western Australia
- 105) R.G.Buckeridge, K.J.Frayne, B.L.Johnson Aust. J. Chem. 28, 1311 (1975)
- 106) R.G.Buckeridge, K.J.Frayne, B.L.Johnson Aust. J. Chem. 27, 1235 (1974)
- 107) D.E.Pearson, C.A.Buehler Chem. Rev. 74, 45 (1974)
- 108) H.Röttele in Houben-Weyl 5, 1d Seite 471-507 (siehe 21b)
- 109) M.N.Andrews, P.E.Rakita J. Organomet. Chem. 82, 29 (1974)
- 110) G.Kaupp, K.Rösch Angew. Chem. 88, 185 (1976)
- 111) L.A.Paquette TH 31, 2855 (1975)
- 112) J.M.Brown "Thermolysis of Alicyclic Compounds" (siehe 21c Seite 159)
- 113) K.Tomisawa, T.Mukai JACS 95, 5405 (1973)
- 114) J.L.Kice, T.S.Cantrell JACS 85, 2298 (1963)
- 115) W.R.Roth Ann. 671, 25 (1964)
- 116a) S.Winstein, J.Zirner Proc. Chem. Soc. 1964, 235
- b) W.R.Roth, B.Peltzer Ann. 685, 56 (1965)
- 117) noch unveröffentlicht
- 118) T.D.Goldfarb, L.Lindqvist JACS 89, 4588 (1967)
- 119) M.Jones Jr. L.O.Schwab JACS 90, 6549 (1968)
- 120) U.S. pat. 2, 490, 714 (CA 44, 3519(1950))
U.S. pat. 2, 691, 649 (CA 49, 11690i (1955))
- 121) R.Dran, B.Decock-Le Reverend, M.Polveche Bull. Soc. Chim. Fr. 1971, 2114
- 122) B.Decock-Le Reverend, M.Durand C.R. Acad. Sci., Ser. C 280, 209 (1975)
- 123) B.Decock-Le Reverend, M.Durand C.R. Acad. Sci., Ser. C 277, 1247 (1973)
- 124a) D.H.Williams, J.Fleming "Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie" 2. Auflage, Georg Thieme Verlag 1971
- b) R.M.Silverstein, G.C.Bassler "Spectrometric Identifi-

- cation of Organic Compounds" 2. Auflage, John Wiley + Sons 1967
- 125a) A.F.Cockerill, G.L.O.Davies, R.C.Harden, D.M.Rackham
Chem. Rev. 73, 553 (1973)
- b) J.Reuben in "Progress in NMR-Spectroscopy" (J.W.Emsley, J.Feeney, L.H.Sutcliffe) 1. Auflage Bd. 9, Teil 1; Pergamon Press 1973
- c) R. von Ammon, R.D.Fischer Angew. Chem. 84, 737 (1972)
- d) O.Hofer "The Lanthanide Induced Shift Technique: Applications in Conformational Analysis" in Topics in Stereochemistry Vol. 9 (N.L.Allinger, E.L.Eliel) John Wiley+Sons 1976
- 126a) A.Mannschreck Nachr. Chem. Techn. 23, 295 (1975)
- b) H.L.Goering, J.N.Eikenberry, G.S.Koerner, C.J.Lattimer JACS 96, 1493 (1974)
- 127) J.T.Clerc, E.Pretsch, S.Sternhell "¹³C-Kernresonanzspektroskopie" Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt a.M. 1973 (Bd. 16 der Reihe "Methoden der Analyse in der Chemie")
- 128a) A.C.Cope et al. JACS 89, 4024 (1967)
- b) A.C.Cope, C.L.Bumgardner JACS 78, 2812 (1956)
- 129a) H.Budzikiewicz "Massenspektrometrie. Eine Einführung" Verlag Chemie 1972
- b) W.Benz "Massenspektrometrie Organischer Verbindungen" Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt a.M. 1969
- 130) Den Herren H.Jendralla und Dr. Müller danke ich für hilfreiche Ausführungen zur Massenspektrometrie
- 131) W.Kirmse, H.Schütte Ann. 718, 86 (1968)
- 132) G.W.Klumpp, J.W.F.K.Barnick, A.H.Veefkind, F.Bickelhaupt Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 88, 766 (1969)
- 133) Beilstein E III, H5, 29 (System Nr. 452)
- 134) P.R.Story, S.R.Fahrenholtz Org. Synth. Col. Vol. V, 151 (1964)
- 135) G.W.Klumpp et al. Ann. 706, 47 (1967)
- 136) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage

- 1958, Band: Kupfer Teil B, 1 Seite 346 (System Nr. 60)
- 137) A.P.Bashall, J.F.Collins THL 1975, 3489
- 138) L.Skattebøl, G.A.Abskharroun, T.Greibrokk THL 1973, 1367
- 139) G.C.Joshi, N.Singh, L.M.Pande THL 1972, 1461
- 140a) S.L.Regen JACS 97, 5956 (1975)
- b) E.V.Dehmlow, J.Schmidt THL 1976, 95
- 141a) L.Horner et al. Chem. Ber. 91, 430 (1958)
- b) M.P.Cava et al. JACS 80, 2255 (1958)
- 142) M.P.Cava et al. TH 20, 1179 (1964)
- 143a) A.C.Cope, H.H.Lee, H.E.Petree JACS 80, 2849 (1958)
- b) A.C.Cope et al. JACS 80, 2852 (1958)
- 144a) C.L.Osborn et al. JACS 87, 3158 (1965)
- b) H.Maskill JACS PT II 1975, 197
- 145a) H.G.Kuivila Synthesis 1970, 499
- b) E.J.Corey, J.W.Suggs JOC 40, 2554 (1975)
- 146) R.M.Blankenship, K.A.Burdett, J.S.Swenton JOC 39, 2300 (1974) (kurze, vergleichende Übersicht über Reduktionsmethoden von Dibromcyclopropanen)
- 147) C.W.Jefford, D.Kirkpatric, F.Delay JACS 94, 8905 (1972)
- 148a) A.J.Frey, R.M.Moore JOC 33, 1283 (1968)
- b) L.Skattebøl, L.Sydnes THL 1974, 3703
- c) J.T.Groves et al. JACS 96, 6527 (1974)
- d) G.Metha, S.K.Kapoor J. Organomet. Chem. 80, 213 (1974)
- e) G.H.Whitham, M.Wright JCS [C] 1971, 883+886
- f) G.Guillaumet et al. J. Organomet. Chem. 102, 353 (1975)
- 149a) H.Engelhardt "Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie" Bd. 14 der Reihe "Anleitung für die chemische Laboratoriumspraxis" (F.L.Boschke) Springer Verlag, Berlin 1975
- b) S.G.Perry, R.Amos, R.J.Brewer "Practical Liquid Chromatography" Plenum Press, New York 1972
- 150) Landolt-Börnstein, 6. Auflage 1960, Bd. II, 2a Seite 672

- 151) W.Kirmse, F.Scheidt Chem. Ber. 109, 1856 (1976)
- 152) H.Günther "NMR-Spektroskopie" Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973
- 153) M.S.Baird, C.B.Reese JCS [C] 1969, 1803
- 154) C.B.Reese, A.Shaw Chem. Commun. 1970, 1365+1367
- 155) M.S.Baird JCS CC 1974, 196
- 156) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage Springer Verlag, Berlin 1975, Bd. Silber (61), Teil B 6 Seite 74
- 157) R.D.Bach, C.L.Willis JACS 97, 3844 (1975)
- 158) J.K.Crandall, L.H.Chang JOC 32, 532 (1967)
- 159) M.Kröner Chem. Ber. 100, 3172 (1967)
- 160) J.K.Crandall, L.H.Chang JOC 32, 435 (1967)
- 161) P.K.Freeman, T.D.Ziebarth JOC 38, 3635 (1973)
- 162) W.R.Roth, W. von E.Doering TH 19, 715 (1963)
- 163) E.Campaigne, B.F.Tullar Org. Synth. Col. Vol IV, 921 (1963)
- 164) J.K.Whitesell, P.D.White Synthesis 1975, 602
- 165) C.A.Brown, D.Barton, S.Sivaram Synthesis 1974, 434
- 166a) R.Pettit, J.Henery Org. Synth. 50, 36 (1970)
 - b) C.D.Nenitzescu et al. Chem. Ber. 97, 372 (1964)
 - c) R.Huisgen et al. Angew. Chem. 78, 595 (1966)
 - d) R.Huisgen, J.Gasteiger Angew. Chem. 84, 1187 (1972)
- 167a) A.C.Cope, R.W. Gleason JACS 84, 1928 (1962)
 - b) W.Reppe et al. Ann. 560, 1 (1948)
- 168) D.Hellwinkel "Die systematische Nomenklatur der Organischen Chemie" Springer Verlag, Berlin 1974
- 169) A.C.Cope, M.J.Youngquist JACS 84, 2411 (1962)
- 170) R.D.Smith, H.E.Simmons Org. Synth. Col. Vol. V, 855 (1973)
- 171a) E. Le Goff JOC 29, 2048 (1964)
 - b) R.J.Rawson, I.T.Harrison JOC 35, 2057 (1970)
 - c) J.M.Conia, J.M.Denis, C.Girard Synthesis 1972, 549
- 172) H.E.Simmons, E.P.Blanchard, H.D.Hartzler JOC 31, 295 (1966)
- 173) J.G.Traynham, J.S.Dehn, E.E.Green JOC 33, 2587 (1968)

- 174) E.Bergman JOC 28, 2210 (1963)
- 175) W.Sanne, O.Schlichting Angew. Chem. 75, 156 (1963)
- 176) C.S.Foote, R.B.Woodward TH 20, 687 (1964)
- 177) A.C.Cope, J.M.Grisar, P.E.Peterson JACS 82, 4299 (1960)
- 178) H.C.Kretchmar, W.F.Erman JACS 89, 3842 (1967)
H.C.Kretchmar U.S. pat. 3, 417, 143 (CA 70, P 67764r (1969))
- 179) E.Schenker in "Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie" Bd. IV, 173 (1966)
- 180) K.B.Wiberg, A.Hess JOC 31, 2250 (1966)
- 181) A.Gilbert, M.Wahid bin Samsudin Angew. Chem. 87, 540 (1975)
- 182a) L.A.Paquette Synthesis 1975, 347
b) L.A.Paquette Acc. Chem. Res. 4, 280 (1971)
c) L.A.Paquette, G.Zon JACS 96, 203, 215, 224+5478 (1974)
- 183a) A.Onoe, S.Uemura, M.Okano Bull. Chem. Soc. Jap. 47, 2818 (1974)
b) C.Georgoulis, J.M.Valery Bull. Soc. Chim.Fr. 1975, 2361
- 184) W.Kirmse, W.Gruber Chem. Ber. 106, 1365 (1973)
- 185) P.Schiess, M.Wisson Helv. Chim. Acta 57, 980 (1974)
- 186) H.C.Brown, M.H.Rai JACS 91, 5646 (1969)
- 187) H.C.Brown, J.T.Kurek JACS 91, 5647 (1969)
- 188a) H.C.Brown, P.J.Geoghegan JACS 89, 1522, 1524+1525 (1967)
b) H.C.Brown, P.J.Geoghegan JOC 35, 1844 (1970)
- 189a) H.C.Brown et al. JOC 37, 1941 (1972)
b) V.G.Aranda et al. Synthesis 1974, 806
c) S.Moon, J.M.Takakis, B.H.Waxman JOC 34, 2951 (1969)
d) A.J.Bloodworth, M.G.Hutchings, A.J.Sotowicz JCS CC 1976, 578
- 190) W.Kitching Organometallic Chem. Rev. 3, 61 (1968)
- 191) E.M.Kaiser Synthesis 1972, 391
- 192a) E.M.Kaiser et al. JOC 36, 330 (1971)
b) H.C.Brown et al. JOC 35, 3243 (1970)

- 193) P.K.Freeman, T.D.Ziebarth JOC 41, 949 (1976)
- 194) G.H.Whitham et al. JCS PT I 23, 2629 (1974)
- 195) W.M.Beckenbaugh, S.R.Wilson, P.A.Loeffler THL 1972, 4821
- 196) P.A.Chaloner et al. THL 1975, 265
- 197) T.J.Barton, M.Juvet THL 1975, 2561
- 198) K.Grohmann, J.B.Grutzner, J.D.Roberts THL 1969, 917
- 199) W.Skorianetz, G.Ohloff Helv. Chim. Acta 59, 1 (1976)
- 200) A.G.Anastassiou et al. JACS 97, 1124 (1975)
- 201) J.Gasteiger, R.Huisgen JACS 94, 6541 (1972)
- 202) R.Aumann, H.Averbeck J. Organomet. Chem. 85, C 4 (1975)
- 203) R.Aumann Chem. Ber. 109, 174 (1976)
- 204) W.T.Ford et al. JOC 41, 1998 (1976)
- 205) C.B.Anderson et al. JOC 41, 1990 (1976)
- 206a) K.B.Wiberg, J.G.Pfeiffer JACS 92, 553 (1970)
- b) A.C.Cope et al. JOC 32, 942 (1967)
- 207) L.L.Barber, O.Chapman, J.D.Lassila JACS 91, 531 (1969)
- 208) G.Piancatelli et al. THL 1976, 3555

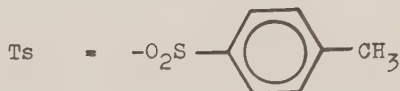
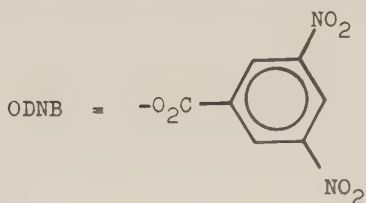
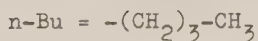
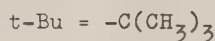
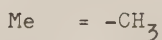
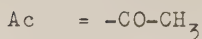
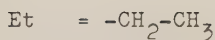
Abkürzungen der Zeitschriften

Ann : Justus Liebigs Annalen der Chemie
CA : Chemical Abstracts
JACS : Journal of the American Chemical Society
JCS : Journal of the Chemical Society (London)
CC = Chemical Communication
PT = Perkin Transaction
JOC : Journal of Organic Chemistry
TH : Tetrahedron Reports
THL : Tetrahedron Letters

Für die übrigen Zeitschriften wurden die gebräuchlichen Abkürzungen benutzt.

Funktionelle Gruppen

	R oder X
a	$-\text{CO}_2\text{Et}$
b	$-\text{CO}_2\text{H}$
c	$-\text{CO}_2\text{Me}$
d	$-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$
e	$-\text{N}(\text{NO})-\text{CO}-\text{NH}_2$
f	$-\text{N}_2^+$
g	$-\text{Br}$
h	$-\text{OCH}_3$
i	$-\text{Cl}$
j	$-\text{H} \text{ (D)}$
k	$-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$
l	$-\text{OAc}$
m	$-\text{OH}$
n	$-\text{OCH}_2-\text{CF}_3$
o	$-\text{J}$
p	$=\text{O}$
q	$-\text{CHO}$
r	$=\text{N}_2$
s	$=\text{N}-\text{NHTs}$
t	$-\text{OTs}$



Ich danke folgenden Herren für ihre experimentelle Unterstützung, die zum Teil mit großem Zeitaufwand verbunden war:

Dr. Dietrich (CMR)

Dr. Hasselmann (PMR und Entkopplungsexperimente am Varian
NV-14)

Dr. Hemetsberger (HPLC, Belichtung)

Dr. Müller (MS)

Dr. Scheidt (GC)

Herrn Prolingheuer danke ich für die Bearbeitung der Abschnitte 23.13.1. und 23.13.2..

Der gesamte Arbeitskreis Kirmse leistete wertvolle Diskussionsbeiträge. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Scheidt, der zum schnellen Gelingen des experimentellen Teils dieser Arbeit wesentlich beitrug.

Beruflicher Werdegang

Geboren: 2-7-49 in Langenberg (Rhld)
Volksschule: April 1956 - April 1960, Gemeinschafts-
schule Voßnacken in Langenberg
Gymnasium: April 1960 - Mai 1968, städtisches neu-
sprachliches Gymnasium Langenberg
Abitur: 30-5-68
Wehrdienst: 1-7-68 bis 31-10-69, Bundesgrenzschutz
in Lüneburg
Studium: ab 13-10-69 Chemiestudium an der Ruhr-
Universität Bochum
Vordiplom: 8-10-71
Diplom: 5-7-74
Dissertation: August 1974 - Oktober 1976, Lehrstuhl
für Organische Chemie II unter Leitung
von Prof. W. Kirmse

